



Universidade Federal do Pará

Instituto de Ciências Exatas e Naturais

Faculdade de Física

**INTERAÇÕES MAGNÉTICAS DE IMPUREZAS
EMBEBIDAS EM Fe BULK**

Trabalho de Conclusão de Curso

por

Madllyn Nayara de Oliveira Barros

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Ângela Burlamaqui Klautau

Coorientador: MSc. Jhonatan dos Santos Silva

Belém, PA, Junho / 2023

MADLLYN NAYARA DE OLIVEIRA BARROS

**INTERAÇÕES MAGNÉTICAS DE IMPUREZAS EMBEBIDAS EM Fe
BULK**

Trabalho de Conclusão apresentado a Faculdade de Física, como requisito parcial para a obtenção do título de Licenciada em Física pela Universidade Federal do Pará.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Ângela Burlamaqui Klautau

Coorientador: MSc. Jhonatan dos Santos Silva

Belém, PA

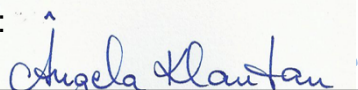
2023

MADLLYN NAYARA DE OLIVEIRA BARROS

“INTERAÇÕES MAGNÉTICAS DE IMPUREZAS EMBEBIDAS EM Fe BULK”

Monografia apresentada como requisito para obtenção do título de Licenciada em Física pela Faculdade de Física do Instituto de Ciências Exatas e Naturais da Universidade Federal Pará, submetida à apreciação da banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Orientadora:


Prof.ª. Dra. Angela Burlamaqui Klautau
(FACFIS – ICEN - UFPA)

Examinador 1:

Prof. Dr. Waldomiro Gomes Paschoal Junior
(FACFIS - ICEN - UFPA)

Examinador 2:

Prof. Dr. Manoel Maria Bezerra Neto
(UFOPA)

Belém, 29 de junho de 2023.

Em memória de José Nilson, meu amado avô.

AGRADECIMENTOS

À Prof^ª. Dr^ª. Ângela Klautau pela valiosa orientação, paciência e sábias palavras de incentivo. Ao Prof. MSc. Jhonatan Santos, pelo tempo e auxílio.

Ao meu avô José Nilson, que em vida foi um homem generoso, alegre e que tanto amou a família. À minha avó Maria do Socorro, pelos cuidados e carinho recebido. À minha mãe Michelle, por ter sido o meu pilar, grande fonte de admiração e motivação. Ao meu irmão Jonathan Barros, pelas risadas compartilhadas.

À Universidade Federal do Pará (UFPA) e ao grupo NanoMagTheo. Aos meus colegas de curso, e em particular Camile Iuchi, Ronan Silva, Gislayllson Dias, Bruno Pantoja e John Everton Barbosa pelas trocas valiosas. Ao CNPq pelo suporte financeiro.

E por fim, a banca por ter aceitado o convite.

*Quando o mistério é impressionante demais,
a gente não ousa desobedecer.*

Antoine de Saint-Exupéry

RESUMO

Existe uma riqueza de informações experimentais disponíveis sobre as propriedades eletrônicas e magnéticas de ligas à base de Fe. Compreender as origens microscópicas dessas propriedades, particularmente as interações magnéticas correlacionadas, é crucial para descrever a estabilidade dessas ligas e contribuir para avanços no campo da Física de Materiais, como magnetocalórica e dinâmica de magnetização ultrarrápida. Neste estudo, realizamos cálculos de primeiros princípios usando o método *Real Space - Linear Muffin-Tin Orbital - Atomic Sphere Approximation* (RS-LMTO-ASA) para investigar a natureza do acoplamento de troca (J_{ij}) em ligas diluídas de Fe. Assim, calculamos a estrutura eletrônica e interação de troca de impurezas de Sc, V, Ta, Cr, Mn, Fe, Co, Ni e Pd embebidas em matriz de Fe bcc. Adicionalmente, analisamos a contribuição dos orbitais E_g e T_{2g} desta interação para os primeiros vizinhos.

Palavras-chave: Magnetismo, impurezas, interação de troca.

ABSTRACT

There is a wealth of experimental information available regarding the electronic and magnetic properties of Fe-based alloys. Understanding the microscopic origins of these properties, particularly the correlated magnetic interactions, is crucial for describing the stability of these alloys and contributing to advancements in the field of Materials Physics, such as magnetocaloric and ultrafast magnetization dynamics. In this study, we performed first-principles calculations using the Real Space - Linear Muffin-Tin Orbital - Atomic Sphere Approximation (RS-LMTO-ASA) method to investigate the nature of exchange coupling (J_{ij}) in diluted Fe alloys. Thus, we computed the electronic structure and the impurity exchange interaction of Sc, V, Ta, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, and Pd when embedded in the Fe bcc matrix. Additionally, we analyzed the contribution of the first neighbors E_g and T_{2g} orbitals.

Keywords: Magnetism, impurities, exchange interaction.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Configuração que minimiza a energia representada pelos spins paralelos, isto é, com arranjo ferromagnético em (a) e configuração de menor energia com os spins antiparalelos, ou seja, com arranjo antiferromagnético em (b).	21
Figura 2	Representação dos cinco orbitais d , onde d_{xy} , d_{yz} e d_{zx} correspondem ao orbital T_{2g} e d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$ correspondem ao orbital E_g	22
Figura 3	Representação esquemática da célula convencional do tipo bcc, contendo um átomo no centro do cubo e um átomo em cada vértice.	25
Figura 4	Representação da densidade de estados local (LDOS) para o Fe <i>bulk</i>	26
Figura 5	LDOS para as impurezas embebidas na matriz Fe bcc.	28
Figura 6	Relação do momento de spin (a) e momento orbital para as impurezas embebidas em Fe <i>bulk</i>	29
Figura 7	Interação de troca (J_{ij}) em função da distância para os pares $i =$ impureza e j sendo os dez primeiros vizinhos Fe para cada impureza inserida na matriz de Fe bcc	30
Figura 8	Interação de troca (J_{ij}) decomposta a partir dos orbitais E_g e T_{2g} para os primeiros vizinhos das impurezas embebidas no Fe <i>bulk</i>	31
Figura 9	Interação de troca decomposta para os primeiros vizinhos a partir dos orbitais em metais 3d bcc.	32
Figura 10	Processo esquemático do cálculo da parte geral do método RS-LMTO-ASA.	57
Figura 11	Processo esquemático do cálculo da parte atômica do RS-LMTO-ASA.	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Número de elétrons por orbital para o Fe <i>bulk</i>	26
Tabela 2	Relação dos momentos magnéticos totais para cada impureza embebida em Fe <i>bulk</i>	30

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	MÉTODO	15
2.1	O DFT e a aproximação LDA	15
2.2	Sistemas de spin polarizados	17
2.3	O método RS-LMTO-ASA	18
2.4	Interação de troca.....	20
2.4.1	Introdução	20
2.4.2	A interação de troca via RS-LMTO-ASA	23
3	RESULTADOS E DISCUSSÕES	24
3.1	Fe <i>bulk</i>	24
3.2	Impurezas embebidas em Fe <i>bulk</i>	26
	CONCLUSÃO	34
	Apêndices	36
Apêndice A	O FORMALISMO LMTO-ASA	36
A.1	Introdução	36
A.2	Formalismo LMTO-ASA na Base Canônica	37
A.3	Base Genérica	42
A.4	<i>Tight Binding</i>	44
A.5	Base Ortogonal.....	45
A.6	Representação ortogonal da matriz hamiltoniana em termos de parâmetros da representação <i>tight binding</i>	47

Apêndice B	O MÉTODO DE RECORRÊNCIA	49
Apêndice C	O PROCESSO AUTOCONSISTENTE NO RS-LMTO- ASA	55
C.1	Parte geral.....	55
C.2	Parte atômica	56
C.3	Processo auto-consistente para o <i>bulk</i>	59
C.3.1	Processo auto-consistente para impureza embebida no <i>bulk</i>	59
	REFERÊNCIAS	62

Capítulo 1

Introdução

Os primeiros estudos sobre o magnetismo datam do período a.C, onde filósofos gregos relatam a atração entre a magnetita e pedaços de ferro [1]. Posteriormente, com a invenção da bússola tem-se o primeiro artefato tecnológico criado pela ciência do magnetismo [2]. Nos séculos seguintes, a civilização aprimorou o seu conhecimento a respeito desse fenômeno, o que resultou em novas tecnologias que tornaram-se indispensáveis para o cotidiano, como a utilização de discos rígidos em computadores e o uso motores elétricos. Durante grande parte do século XIX o estudo desta área estava diretamente ligado à visão macroscópica da matéria. Somente no século XX essa percepção adquiriu um olhar distinto graças ao desenvolvimento da Mecânica Quântica e a introdução do conceito de spin [3].

A teoria microscópica do magnetismo sugere que os materiais magnéticos podem ser classificados conforme o arranjo de seus momentos magnéticos. No caso dos materiais chamados de ferromagnéticos, observa-se uma magnetização espontânea abaixo de uma temperatura T_c (acima dessa temperatura tornam-se materiais paramagnéticos). Segundo o modelo de Heisenberg, proposto em 1926, tal fenômeno ocorria devido à forte interação entre os spins, os quais alinham-se em uma única direção. Essa interação é chamada de interação de troca (J_{ij}) ou interação de *exchange* e é resultado do princípio de exclusão de Pauli, que diz que dois elétrons não podem ter o mesmo estado quântico, e da superposição das funções de onda eletrônicas. Apesar de ter formulado uma análise para o problema do ferromagnetismo, Heisenberg encontrava dificuldades para preencher as lacunas matemáticas em seu trabalho. Somente três anos depois Paul Adrien Maurice Dirac surge e propõe a célebre Hamiltomiana do ferromagnetismo, $H = - \sum J_{ij}(\hat{S}_i \cdot \hat{S}_j)$,

onde $J_{ij} > 0$ expressa o comportamento ferromagnético do material [4].

O caso para $J_{ij} < 0$ levou o físico Louis Eugène Félix Néel a propor em 1932 o ordenamento antiferromagnético, no qual os spins ficam igualmente dispostos de forma paralela e antiparalela, alternadamente. Curiosamente, Néel também investigou o ferrimagnetismo, fenômeno no qual os spins também ficam dispostos de forma paralela e antiparalela, porém apresentam magnitudes diferentes. A descoberta desses estados magnéticos resultou em importantes aplicações para a Física do Estado Sólido, como o estudo de eletroímãs, e o levou a receber o Prêmio Nobel de Física em 1970 [5].

Além do estudo teórico, existem técnicas experimentais promissoras capazes de mostrar de forma detalhada a condição desses domínios magnéticos. O *Scanning Tunneling Microscopy* (STM) [6], por exemplo, é um microscópio que possibilita a manipulação de átomos, bem como a determinação da topologia de uma superfície na escala nanométrica. Note-se que seu funcionamento é associado ao tunelamento eletrônico, fenômeno estudado em Mecânica Quântica. Baseada nessa técnica a Microscopia de Tunelamento de Varredura Spin-Polarizada [7], além de possibilitar o estudo da estrutura topológica da superfície de um material, há a capacidade de exibir um padrão correspondente à configuração magnética do superfície do material analisado, ou seja, é possível investigar a estrutura de spin colinear e não-colinear com uma grande resolução desses arranjos. Desse modo, com a observação da orientação dos momentos magnéticos é possível verificar os estados ferromagnéticos e antiferromagnéticos do material. Outra técnica capaz de obter propriedades magnéticas de materiais *bulk* (aglomerados), como o momento de spin e o momento orbital para cada um dos diferentes elementos químicos que constituem o material, é o Dicroísmo Circular Magnético de Raios - X (XMCD) [8].

Em síntese, o ferromagnetismo e o antiferromagnetismo são fenômenos de grande interesse, já que o estudo de materiais com essas propriedades resulta em novas aplicações tecnológicas. O Efeito Magnetocalórico (EMC) é um exemplo desse tipo de aplicação já que ele está relacionado à capacidade que alguns materiais possuem de se aquecer quando submetidos a um campo magnético externo. Baseado nesse contexto, compreender as propriedades magnéticas que envolvem ligas à base de Fe é uma forma de caracterizar candidatos com potencial aplicação.

Em virtude disso, o foco deste trabalho concentra-se em entender a tendência do comportamento de impurezas embebidas na matriz de Fe bcc. Como motivação utilizamos

dois estudos teóricos, onde o primeiro deles [9] busca compreender a interação de troca associada aos momentos locais dos sítios i e j para três sistemas diferentes, entre eles o *bulk* de Fe bcc, cujo sistema foi calculado e ampliado com a adição de impurezas 3d, 4d e 5d fixadas no sítio i . Já o segundo trabalho, realizado por Kvashnin *et al* [10] nos motivou a analisar a interação de *exchange* (J_{ij}) para os primeiros vizinhos decomposta a partir da contribuição dos orbitais E_g e T_{2g} .

A caracterização desses sistemas metálicos foi investigada partindo de cálculos *ab initio* (primeiros princípios) via método *Real Space - Linear Muffin-Tin Orbitals - Atomic Sphere Approximation* (RS-LMTO-ASA), baseado na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), a qual é uma ferramenta muito utilizada atualmente para descrever sistemas quânticos de muitos corpos, como sólidos, moléculas, materiais orgânicos e nanomateriais em geral. O RS-LMTO-ASA é um método autoconsistente desenvolvido no espaço real e se mostra eficiente para tratar sistemas metálicos complexos com quebra de periodicidade, característicos de sistemas constituídos por impurezas e aglomerados em matrizes metálicas.

Diante disso, no Capítulo 2 apresentamos o método de investigação com ênfase na descrição do RS-LMTO-ASA e na base teórica para explicar o acoplamento de troca. No Capítulo 3 são apresentados os resultados obtidos para as impurezas de Sc (Escândio), V (Vanádio), Ta (Tântalo), Cr (Cromo), Mn (Manganês), Fe (Ferro), Co (Cobalto), Ni (Níquel) e Pd (Paládio) embebidas na matriz de Fe bcc. Finalmente, no Capítulo 4 apresentamos as perspectivas deste trabalho.

Capítulo 2

Método

2.1 O DFT e a aproximação LDA

Neste trabalho, para estudar a caracterização dos sistemas propostos, foi utilizado o método *ab initio* RS-LMTO-ASA (*Real Space - Linear Muffin-Tin Orbitals - Atomic Sphere Approximation*), baseado na Teoria do Funcional da Densidade (DFT). A DFT tem sido amplamente utilizada para tratar sistemas atômicos diversos, sendo um dos principais meios teóricos de obter informações bem como prever fenômenos de nanomateriais metálicos.

Esta teoria foi estabelecida a partir de dois teoremas fundamentais, cuja variável principal é a densidade eletrônica no seu estado fundamental $\eta_0(\vec{r})$, são eles:

1. O potencial externo, V_{ext} , onde os elétrons estão imersos, é funcional apenas da densidade eletrônica $\eta(\vec{r})$.
2. O funcional da energia $E[\eta]$ é minimizado pela densidade eletrônica do estado fundamental $\eta_0(\vec{r})$.

Desse modo é possível reescrever a equação de Schrödinger por meio da chamada equação de Kohn-Sham da seguinte forma:

$$[-\nabla^2 + V_{ef}(\vec{r})]\psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\psi_i, \quad (2.1)$$

onde o potencial efetivo $V_{ef}(\vec{r})$ é função da densidade eletrônica $\eta(\vec{r})$ e é descrito por:

$$V_{ef} = V_{ext} + 2 \int \frac{\eta(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}(\eta(\vec{r})), \quad (2.2)$$

sendo V_{ext} o potencial externo devido aos núcleos atômicos, na sequência o termo de Hartree associado ao potencial eletrostático, V_{xc} representa o potencial de correlação e $\eta(\vec{r}) = \sum_i |\psi_i|^2$.

A partir das Equações 2.1 e 2.2 é possível calcular a função de onda $\psi_i(\vec{r})$ e a energia ε_i para cada elétron no átomo. No geral, é dado um valor inicial para a densidade eletrônica e o potencial externo é calculado a partir da solução da equação de Kohn-Shan, obtendo assim as funções de onda. Após esse processo uma nova densidade eletrônica é calculada, a qual é misturada com a densidade eletrônica antiga. O resultado dessa mistura é usado para continuar o processo autoconsistente, o qual é mantido até o valor da densidade eletrônica resultante ser igual ao valor da densidade eletrônica de entrada, dentro do limite de convergência.

No entanto, uma parte do problema permanece, isto é, o potencial de correlação e troca V_{xc} não é um termo conhecido quando se trata de sistemas reais e em virtude disso é necessário utilizar aproximações. Desse modo, surge a Aproximação de Densidade Local (*Local Density Approximation* - LDA) como forma de calcular o potencial de correlação e troca considerando o sistema não homogêneo de muitos elétrons sendo composto por pequenos sistemas homogêneos de um gás de elétrons interagentes. Assim, assume-se que a densidade $\eta(\vec{r})$ varia suavemente próximo ao ponto \vec{r} . Logo, a energia de correlação e troca de um gás de elétrons homogêneo é igual a integral em todo o espaço, escrita como:

$$E_{xc}[\eta] = \int \eta(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\eta(\vec{r})) d\vec{r}, \quad (2.3)$$

onde ε_{xc} é a energia de correlação e troca por elétron. Com isso, podemos escrever o novo potencial de correlação e troca V_{xc} como:

$$V_{xc}[\eta] = \frac{d}{d\eta(\vec{r})} \{ \eta(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\eta(\vec{r})) \}. \quad (2.4)$$

2.2 Sistemas de spin polarizados

Quando trata-se de sistemas spin polarizados utiliza-se a extensão desta aproximação, a Aproximação de Densidade Local por Spin (*Local Spin Density Approximation* – LSDA). Com isso, a densidade de magnetização será a diferença entre a banda majoritária $\eta^\uparrow(\vec{r})$ e a banda minoritária $\eta^\downarrow(\vec{r})$. Neste caso, E_{xc} e V_{xc} poderão ser escritos, respectivamente, como:

$$E_{xc}[\eta] = \int \eta(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\eta^\uparrow(\vec{r}), \eta^\downarrow(\vec{r})) d\vec{r}, \quad (2.5)$$

$$V_{xc}^k[\eta] = \frac{\partial}{\partial \eta^k(\vec{r})} [\eta(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\eta^\uparrow(\vec{r}), \eta^\downarrow(\vec{r}))], \quad (2.6)$$

onde k representa \uparrow ou \downarrow .

No sistema de spin polarizado a densidade eletrônica $\eta(\vec{r})$ passa a ser escrita a partir de uma matriz densidade $\rho(\vec{r})$ igual a

$$\rho(\vec{r}) = \frac{\eta(\vec{r})}{2} \mathbf{1} + \frac{\vec{m}(\vec{r})}{2} \sigma, \quad (2.7)$$

sendo $\vec{m}(\vec{r})$ a densidade de magnetização, σ representa as matrizes de Pauli e $\mathbf{1}$ é a matriz unitária 2×2 . Assim, agora as funções de onda podem ser escritas em notação matricial como:

$$\psi_i(\vec{r}) = \begin{bmatrix} \alpha_i(\vec{r}) \\ \beta_i(\vec{r}) \end{bmatrix}, \quad (2.8)$$

onde α_i e β_i são as projeções de spin. Agora, a matriz densidade eletrônica é expressa como:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \begin{bmatrix} |\alpha_i(\vec{r})|^2 & \alpha_i(\vec{r})\beta_i^*(\vec{r}) \\ \alpha_i^*(\vec{r})\beta_i(\vec{r}) & |\beta_i(\vec{r})|^2 \end{bmatrix}. \quad (2.9)$$

É possível escrever a densidade de magnetização $\vec{m}(\vec{r})$ e a densidade de carga $\eta(\vec{r})$, respectivamente, como:

$$\vec{m}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \psi_i(\vec{r})^\dagger \sigma(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}), \quad (2.10)$$

$$\eta(\vec{r}) = \text{Tr}(\rho(\vec{r})) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2. \quad (2.11)$$

O caso não magnético também pode ser generalizado seguindo a equação do tipo Kohn-Sham como:

$$\sum_{\beta} (-\delta_{\alpha\beta} \nabla^2 + V_{ef}^{\alpha\beta}(\vec{r})) \psi_{i\beta}(\vec{r}) = \epsilon_i \delta_{\alpha\beta} \psi_{i\beta}(\vec{r}), \quad (2.12)$$

sendo o potencial efetivo V_{ef} dividido em uma parte magnética b e em uma parte não magnética V_{nm} . Finalmente, a Hamiltoniana é escrita como:

$$H = (-\nabla^2 + V_{nm})\mathbf{1} + \mathbf{b} \cdot \sigma. \quad (2.13)$$

Contudo, a Hamiltoniana acima não considera os efeitos relativísticos, não sendo suficiente para descrever completamente variáveis importantes como o momento orbital ou até mesmo a própria anisotropia magnética do sistema. Com isso, adiciona-se um termo referente aos efeitos do acoplamento spin-órbita ao termo escalar relativístico. Assim, a nova Hamiltoniana torna-se:

$$H = H_{SR} + \xi \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}, \quad (2.14)$$

sendo H_{SR} a Hamiltoniana escalar relativística dada pela Equação 2.2 e ξ o parâmetro de acoplamento spin-órbita que relaciona os momentos orbital (\mathbf{L}) e de spin (\mathbf{S}), que é descrito por:

$$\xi \propto \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r}. \quad (2.15)$$

2.3 O método RS-LMTO-ASA

O RS-LMTO-ASA é o método autoconsistente que permite a solução do problema de autovalores no espaço real, cuja representação ortogonal do formalismo LMTO-ASA

(Ver Apêndice A) expressa o Hamiltoniano em termos dos parâmetros *Tight-Binding* (TB) como:

$$H = E_v + \bar{h}(1 + \bar{o}\bar{h})^{-1}. \quad (2.16)$$

Para $\bar{o}\bar{h}$ muito pequeno, pode-se expandir o termo $(1 + \bar{o}\bar{h})^{-1}$ em uma série de $\bar{o}\bar{h}$. Assim, o Hamiltoniano pode ser reescrito como:

$$H = E_v + \bar{h} - \bar{h}\bar{o}\bar{h} + \bar{h}\bar{o}\bar{h}\bar{o}\bar{h} - \dots, \quad (2.17)$$

onde \bar{h} é a matriz Hermitiana expressa em função dos parâmetros TB como:

$$\bar{h} = \bar{C} - E_v + \bar{\Delta}^{\frac{1}{2}}\bar{S}\bar{\Delta}^{\frac{1}{2}}. \quad (2.18)$$

Logo, o Hamiltoniano será:

$$H = \bar{C} + \bar{\Delta}^{\frac{1}{2}}\bar{S}\bar{\Delta}^{\frac{1}{2}} = E_v + \bar{h}, \quad (2.19)$$

onde os parâmetros potenciais são dados como (para mais detalhes, vide Apêndice A):

$$\bar{C} = E_v - \frac{W(k, \varphi)}{W(k, \dot{\varphi})} \quad (2.20)$$

$$\bar{\Delta}^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{2}{a}\right)^{\frac{1}{2}}W(\bar{j}, \varphi), \quad (2.21)$$

$$\bar{S} = S^0(1 - \bar{Q}S^0)^{-1}. \quad (2.22)$$

Em suma, o Hamiltoniano para uma aproximação de primeira e segunda ordens é dado, respectivamente, como:

$$H^{(1)} = E_v + \bar{h} \quad (2.23)$$

$$H^{(2)} = H^{(1)} - \bar{h}\bar{o}\bar{h} \quad (2.24)$$

Em relação a uma descrição das bandas ocupadas nos orbitais s , p e d o Hamiltoniano de primeira ordem $H^{(1)}$ é o suficiente para fornecer essa análise. Porém, para uma melhor análise dos estados não ocupados inclui-se o termo de segunda ordem $\bar{h}\bar{o}\bar{h}$. Para os cálculos dos sistemas propostos utilizaremos somente a aproximação de primeira ordem.

Assim sendo, a equação de autovalores a ser resolvida no RS-LMTO-ASA é:

$$(H - E)u = 0 \quad (2.25)$$

onde H é a Hamiltoniana, E é o autovalor e u é o autovetor. No formalismo LMTO-ASA tomando $E = E_v$ a função de onda total corresponde a:

$$\Psi(r, E) = \sum_{RL} [\varphi_{lv}(r_R) + (E - E_v)\dot{\varphi}_{lv}(r_R)] Y_L(\hat{r}_R) \quad (2.26)$$

De modo que $\varphi_{lv}(r_R)$ e $\dot{\varphi}_{lv}(r_R)$ são as soluções da equação do tipo-Schrödinger radial (2.1) para uma única partícula, associada aos números quânticos $L = (l, m)$ e sua primeira derivada em relação a energia, calculadas para $E = E_v$. Essas funções são definidas dentro da esfera de Wigner-Seitz no sítio R e são nulas fora dessa região.

O processo autoconsistente pode ser melhor verificado no Apêndice C e no Apêndice B é possível encontrar mais detalhes sobre a resolução da equação de autovalores utilizando o método de recorrência.

2.4 Interação de troca

2.4.1 Introdução

O comportamento magnético que é observado em alguns materiais está associado a uma condição que ocorre em escala atômica. A interação de troca é o resultado do Princípio da exclusão de Pauli e da interação coulombiana entre dois sítios i e j . Ela descreve o ordenamento dos momentos magnéticos e é o que estabelece a configuração magnética apresentada em um determinado sistema. A energia de troca entre dois átomos

com spins \hat{S}_i e \hat{S}_j pode ser escrita segundo a Hamiltoniana de Heisenberg como:

$$H = - \sum J_{ij}(\hat{S}_i \cdot \hat{S}_j) - \sum \vec{D}_{ij} \cdot (\hat{S}_i \times \hat{S}_j), \quad (2.27)$$

onde \hat{S}_i e \hat{S}_j são versores que indicam a direção dos momentos magnéticos de spin, J_{ij} e \vec{D}_{ij} são, respectivamente, o parâmetro de troca de Heisenberg e o vetor de Dzyalozinskii-Moriya entre os elétrons dos sítios i e j . No entanto, o termo de Dzyalozinskii-Moriya está relacionado à quebra de simetria do sistema cristalino, o que corresponde a valores desprezíveis em materiais simétricos, como ocorre nos clusters investigados. Desse modo, leva-se em consideração somente a primeira parte da Equação (2.27).

O valor da interação de troca caracteriza um sistema como ferromagnético ou antiferromagnético. Assim, para a Hamiltoniana da Equação (2.27), quando $J_{ij} > 0$, partindo de um estado onde \hat{S}_i e \hat{S}_j estão alinhados de forma paralela tem-se a tendência a um ordenamento ferromagnético, como é apresentado na Figura 1 [11] em (a). Já quando $J_{ij} < 0$ os spins \hat{S}_i e \hat{S}_j alinham-se de forma antiparalela apresentando uma tendência a um ordenamento antiferromagnético, conforme a Figura 1 (b). Além disso, este valor diminui conforme a distância entre os pares de átomos aumenta, já que a interação de troca está associada a sobreposições de funções de onda.

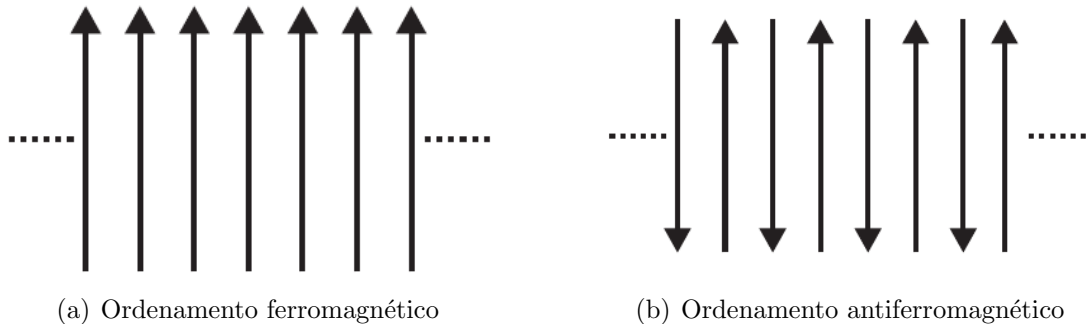


Figura 1: Configuração que minimiza a energia representada pelos spins paralelos, isto é, com arranjo ferromagnético em (a) e configuração de menor energia com os spins antiparalelos, ou seja, com arranjo antiferromagnético em (b).

Em mecânica quântica o número quântico azimutal (l) indica o subnível em que o elétron encontra-se, o que corresponde a s, p, d e f . A este número quântico associa-se também a forma ou ao contorno do orbital. Desse modo, conforme a Figura 2 [12], o orbital d apresenta um desdobramento em cinco grupos ou orbitais com energias diferentes. Os três primeiros grupos são d_{yz} , d_{xz} e d_{xy} , onde os quatro lóbulos estão situados entre os

eixos y e z , x e z , x e y , respectivamente, e são chamados de orbitais T_{2g} . O orbital $d_{x^2-y^2}$ possui dois lóbulos situados na direção do eixo x e dois lóbulos na direção do eixo y . Já o orbital d_{z^2} possui os lóbulos localizados sobre o eixo z com uma contribuição no plano xy . Estes dois últimos orbitais são chamados de orbitais E_g . Segundo a Teoria do Campo Cristalino (TCC), os orbitais E_g apresentam energias mais altas que os orbitais T_{2g} e a diferença de energia entre esses níveis é chamada de parâmetro de desdobramento do campo ligante representado por $\Delta_0 = 10Dq$.

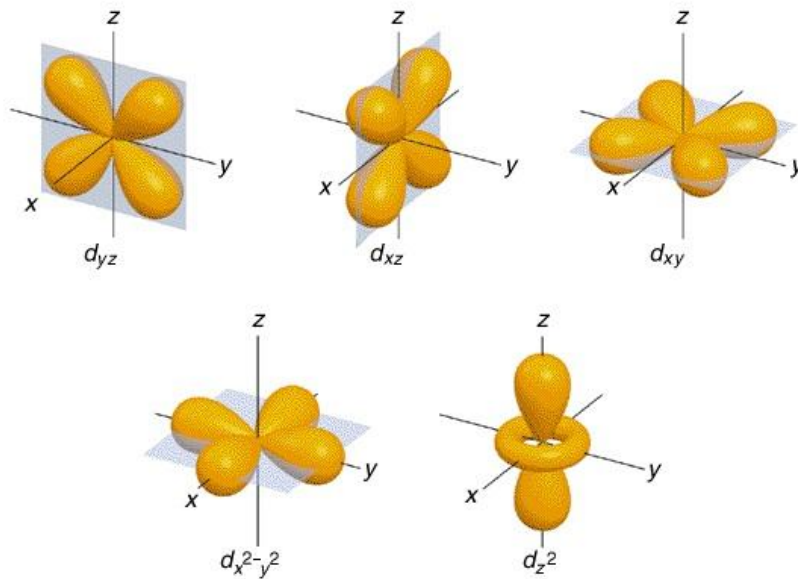


Figura 2: Representação dos cinco orbitais d , onde d_{xy} , d_{yz} e d_{zx} correspondem ao orbital T_{2g} e d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$ correspondem ao orbital E_g .

É possível analisar a interação de troca a partir da contribuição dos orbitais E_g e T_{2g} , isto é, compreender como a possível competição entre esses orbitais é capaz de definir o estado magnético apresentado em um determinado sistema. Desse modo, o valor da interação de troca a partir desses orbitais pode ser calculada como:

$$J_{ij} = J_{ij}^{E_g-E_g} + J_{ij}^{E_g-T_{2g}} + J_{ij}^{T_{2g}-T_{2g}} \quad (2.28)$$

onde $J_{ij}^{E_g-E_g}$ é a contribuição que ocorre exclusivamente entre os orbitais E_g , $J_{ij}^{E_g-T_{2g}}$ refere-se ao valor da contribuição agregada ao acoplamento dos orbitais E_g localizado no sítio i interagindo com o orbital T_{2g} localizado no sítio j e $J_{ij}^{T_{2g}-T_{2g}}$ é o termo estabelecido para os orbitais T_{2g} .

2.4.2 A interação de troca via RS-LMTO-ASA

No contexto do método de primeiros princípios RS-LMTO-ASA a interação de troca é expressa em termos das funções de Green verdadeiras e auxiliares na representação ortogonal do LMTO-ASA (Ver Apêndice A), dimensionadas com o inverso de energia. Logo, para calcular a interação magnética entre dois sítios utilizamos:

$$A_{ij}^{\alpha\beta} \equiv \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} d\varepsilon \operatorname{Im} \operatorname{Tr}_L \left(p_i T_{ij}^{\alpha} p_j T_{ji}^{\beta} \right) = \frac{1}{4\pi} \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} d\varepsilon \operatorname{Im} \operatorname{Tr}_L \left(\delta_i G_{ij}^{\alpha} \delta_j G_{ji}^{\beta} \right), \quad (2.29)$$

onde T_r é traço sobre os índices dos orbitais ($l = 0, 1$ e 2 ou s, p e d), $G_{ji}^{\alpha\alpha}$ é o propagador do spin α entre os sítios i e j de uma configuração ferromagnética, δ_i é uma matriz diagonal dos índices do orbital com elementos dados por:

$$\delta_i(\varepsilon) \equiv \frac{C_i^{\downarrow} \Delta_i^{\uparrow} - C_i^{\uparrow} \Delta_i^{\downarrow} + \left(\Delta_i^{\downarrow} - \Delta_i^{\uparrow} \right) \varepsilon}{\sqrt{\Delta_i^{\downarrow} \Delta_i^{\uparrow}}}, \quad (2.30)$$

sendo C_i^{α} e Δ_i^{α} parâmetros de potencial do sítio i na base ortogonal.

Capítulo 3

Resultados e discussões

Neste capítulo, apresentaremos nossos resultados, obtidos via método RS-LMTO-ASA, referentes a investigação de propriedades eletrônicas e magnéticas quando impurezas, constituídas de Sc, V, Ta, Cr, Mn, Co, Ni e Pd são embebidas em Fe *bulk*.

De acordo com o formalismo RS-LMTO-ASA, para investigar um sistema metálico com algum defeito ou impureza é necessário primeiro conhecer as propriedades desse mesmo sistema sem a impureza embebida nele. Dessa forma, iniciamos a simulação com o sistema Fe *bulk* e a partir dele, extraímos os valores de momento magnético total, a Densidade de Estados Local (LDOS) e a interação de troca (J_{ij}) entre os vizinhos mais próximos decomposta para os orbitais E_g e T_{2g} . Após obter tais valores, simulamos esse mesmo material *bulk* com diferentes impurezas embebidas, onde as mesmas propriedades anteriores foram investigadas. Notamos diferentes valores da interação de troca para cada material e que a mesma está diretamente relacionada ao momento magnético de spin, o que caracteriza o material com configuração ferromagnética ou antiferromagnética.

Na Seção 3.1 apresentaremos os resultados para a estrutura de Fe *bulk* e na Seção 3.2 iremos apresentar o estudo das interações magnéticas quando impurezas são inseridas nesse sistema.

3.1 Fe *bulk*

Inicialmente, para realizar o cálculo de estrutura eletrônica deste sistema, composto por um *cluster* com aproximadamente 23.589 pontos e com uma estrutura cristalina do tipo bcc, conforme mostrado na Figura 3 [13], utilizamos alguns dados, são eles: o número

atômico do Fe $Z = 26$, sendo sua distribuição eletrônica com 18 elétrons de caroço e 8 elétrons de valência, o parâmetro de rede da estrutura $a = 2.861 \text{ \AA}$, o raio de Wigner-Seitz igual a $2,6622 \text{ \AA}$, o parâmetro de corte $LL = 31$, conforme o método de recorrência (Ver Apêndice B). Além disso, para o potencial de correlação e troca utilizamos a aproximação LDA [14].

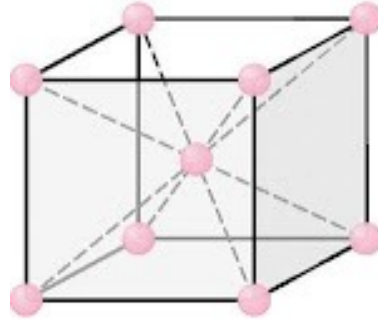
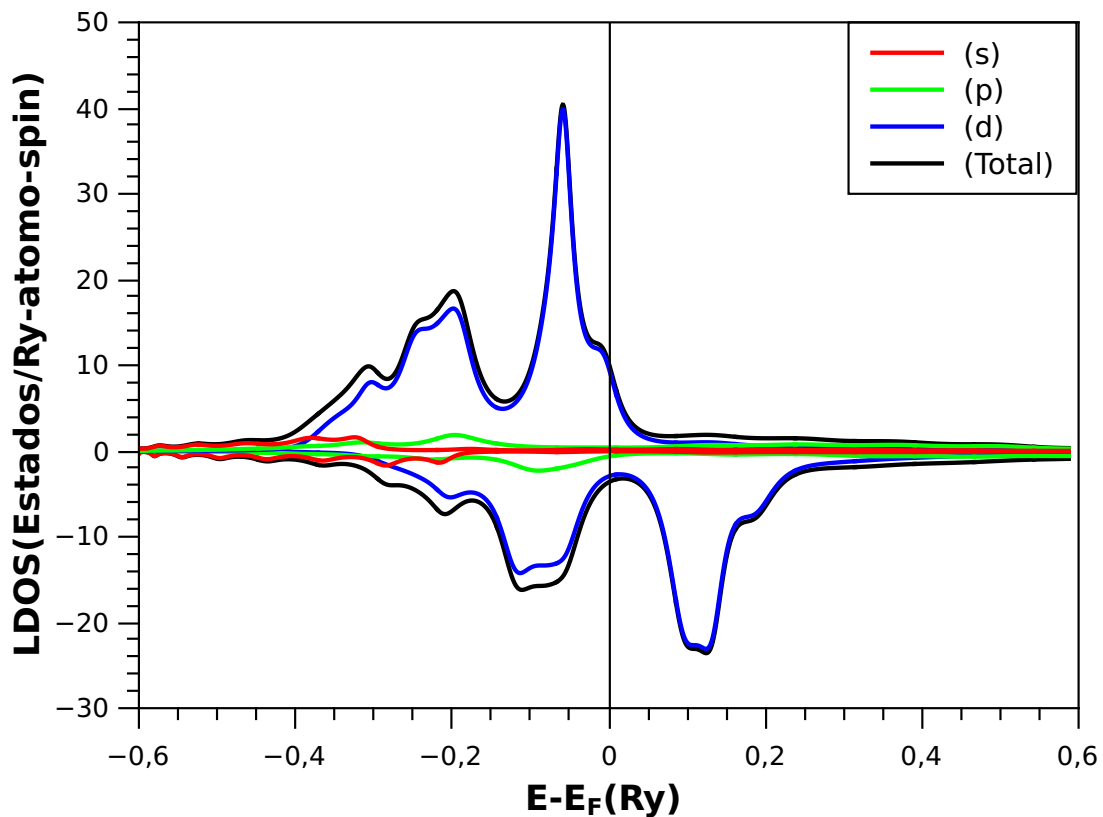


Figura 3: Representação esquemática da célula convencional do tipo bcc, contendo um átomo no centro do cubo e um átomo em cada vértice.

Com o sistema devidamente convergido, obtivemos o momento magnético total, a LDOS e o parâmetro de acoplamento e troca (J_{ij}). Como pode ser visto na Figura 4, as bandas majoritárias e minoritárias não apresentam simetria, ou seja, a banda majoritária (*up*) é quase totalmente preenchida (ocupada), enquanto a banda minoritária (*down*) é parcialmente preenchida. Isto caracteriza um material magnético, cujo momento magnético de spin é dado por $m_s = n_{up} - n_{dw}$, sendo n_{up} e n_{dw} as ocupações das bandas *up* e *down*, respectivamente, onde n_{up} é igual a integral da LDOS até o nível de Fermi da banda *up* e de forma análoga para n_{dw} . Assim, o momento magnético de spin do Fe *bulk* é $2,22\mu_B$, conforme mostra a Tabela 1. Já o momento orbital é caracterizado como sendo proporcional a diferença das ocupações *up* e *down* no nível de Fermi, o que para este sistema teve valor igual a $0,04\mu_B$. Desse forma, o momento magnético total corresponde à soma do momento magnético de spin (m_s) com o momento magnético orbital (m_l), e é igual a $2,26\mu_B$.

Na sequência obtivemos o valor da interação de troca para os dez primeiros vizinhos do átomo central de Fe no *bulk*, onde o valor da interação do átomo central com os primeiros vizinhos apresentou valor de $1,27mRy$, o que está de acordo com os trabalhos teóricos encontrados na literatura [9]. Por fim, constatamos que a interação de troca passa a diminuir conforme a distância entre os sítios i e j aumenta, o que também será verificado nos sistemas compostos por impurezas, conforme a Figura 7.

Ocupação	Número de elétrons
$S - up$	0,33
$P - up$	0,37
$D - up$	4,40
$S - down$	0,34
$P - down$	0,42
$D - down$	2,12
Momento magnético de spin total	$2,22\mu_B$

Tabela 1: Número de elétrons por orbital para o Fe *bulk*.Figura 4: Representação da densidade de estados local (LDOS) para o Fe *bulk*.

3.2 Impurezas embebidas em Fe *bulk*

Inicialmente, para simular os sistemas propostos partimos do sistema *bulk* convergido, cujo parâmetro de rede foi utilizado. Posteriormente, para simular cada sistema trocamos o átomo central de Fe do sistema por um átomo de uma impureza, onde alguns dados iniciais eram adicionados, como número atômico e elétrons de valência da impureza embebida. Logo, cada sistema era constituído de uma impureza inserida nele, o

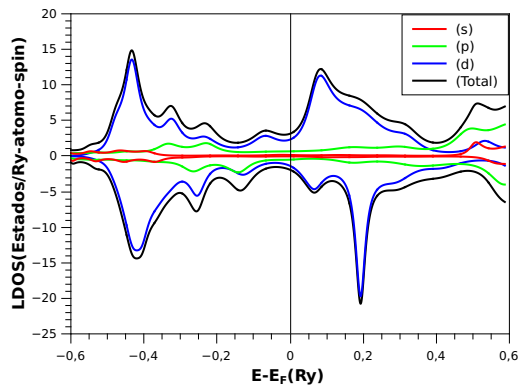
que resultou na investigação de oito sistemas diferentes constituídos de impurezas de Sc, V, Ta, Cr, Mn, Co, Ni e Pd.

Assim, após a convergência as propriedades magnéticas de cada sistema eram obtidas. Calculamos o momento magnético total, representado na Tabela 2, que resulta a soma do momento de spin e o momento orbital, ambos representados na Figura 6. Além disso, obtivemos as LDOS na Figura 5, a interação de troca (J_{ij}) com o passar dos vizinhos mais próximos, conforme o gráfico da Figura 7, e a interação de troca decomposta a partir dos orbitais E_g e T_{2g} para os primeiros vizinhos na Figura 8. A interação DM também foi calculada para estes sistemas, sendo esta, como esperado, zero para o Fe *bulk*, dado a simetria do sistema, e muito pequena, duas ordens de grandeza menor, comparado aos valores da interação de Heisenberg (J_{ij}) para o caso das impurezas. Desta forma, estes valores não serão aqui apresentados.

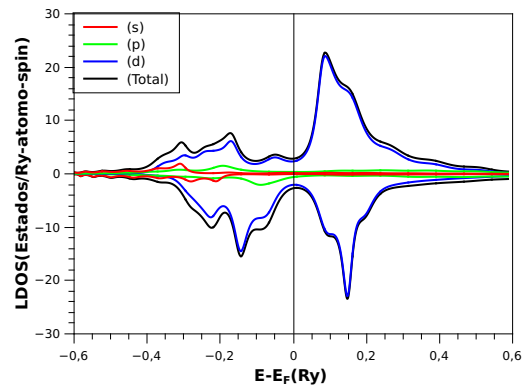
Analisando a LDOS destes sistemas (ver Figura 5), verificamos que todos os materiais apresentam uma magnetização resultante, o que pode ser constatado pela assimetria nas bandas *up* e *down* dos gráficos. Note que os materiais *bulk* de Sc, V, Ta e Pd são não magnéticos, no entanto, verifica-se pela Tabela 2 e Figura 6 que as impurezas desses materiais em Fe *bulk* apresentam momento magnético induzido, sendo o mais elevado (em módulo) para a impureza de V ($-1.04 \mu_B$), onde na Tabela 2 os valores de momentos negativos indicam que estes estão antiparalelos aos momentos dos átomos de Fe ao redor da impureza. Com relação aos materiais magnéticos (Cr, Mn, Co e Ni) o que apresenta maior momento (em módulo) como impureza em Fe *bulk* é o Cr ($-2.97 \mu_B$). Adicionalmente, observamos que os valores dos momentos orbitais são pequenos comparados aos valores dos momentos de spin (ver Figura 6), o que está em concordância com os dados existentes na literatura para sistemas *bulk*.

Quando se trata da interação de Heisenberg, segundo a Figura 7, as impurezas 3d (Sc, V, Cr, Mn, Co e Ni), possuem interação de troca oscilatória de longo alcance e as impurezas 4d (Pd) e 5d (Ta) apresentam uma interação de troca oscilatória de curto alcance. Verifica-se também que o acoplamento entre cada impureza e seus primeiros vizinhos Fe é antiparelo para as impurezas com um número de elétrons de valência menor que o Fe, a saber: Sc, V, Ta, Cr e Mn; e um acoplamento ferromagnético para as demais impurezas com valência maior que o Fe (i.e. Co, Ni e Pd).

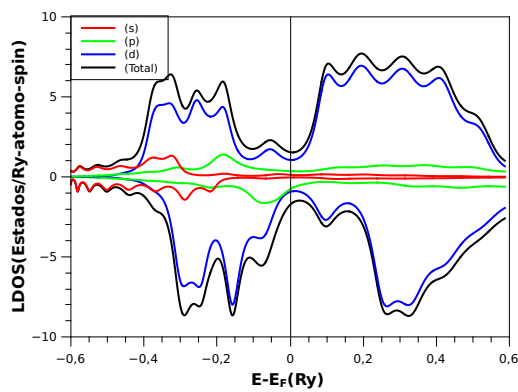
Adicionalmente, obtivemos a contribuição dos orbitais E_g e T_{2g} da interação J_{ij}



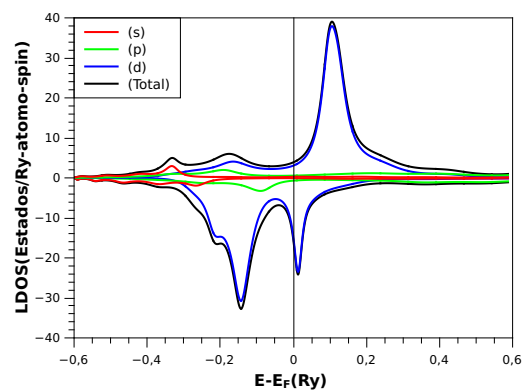
(a) Sc embebido em Fe.



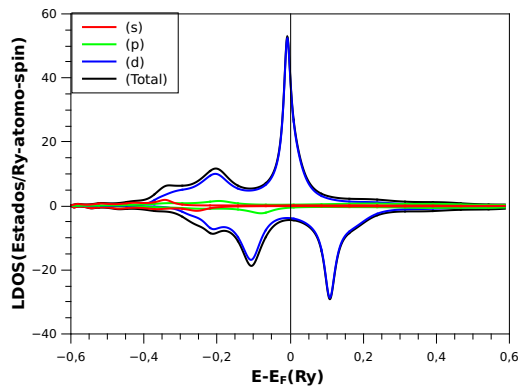
(b) V embebido em Fe.



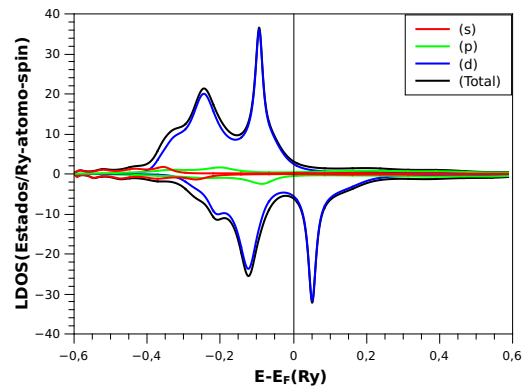
(c) Ta embebido em Fe.



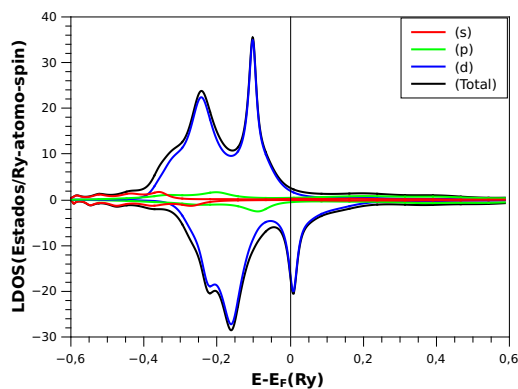
(d) Cr embebido em Fe.



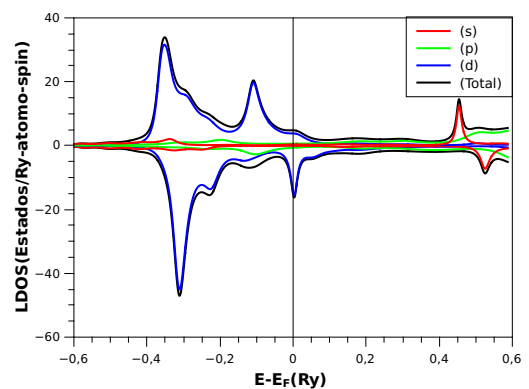
(e) Mn embebido em Fe.



(f) Co embebido em Fe.

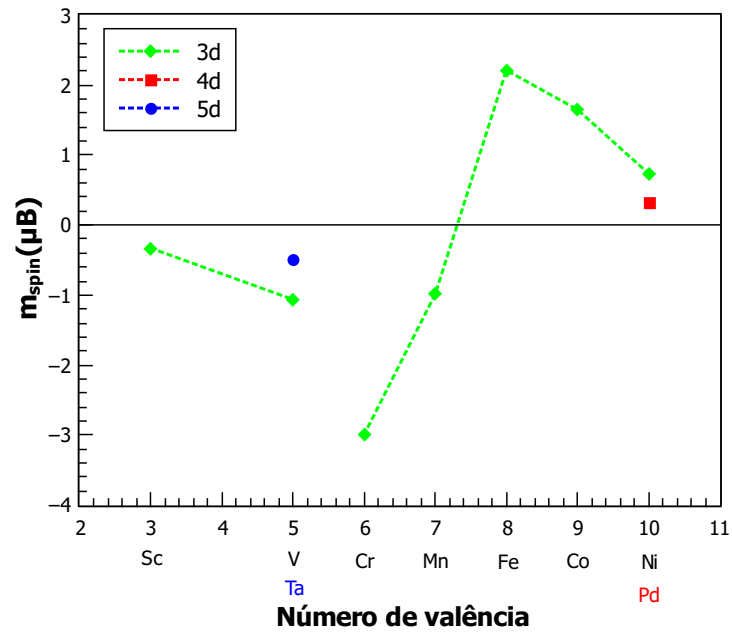


(g) Ni embebido em Fe.

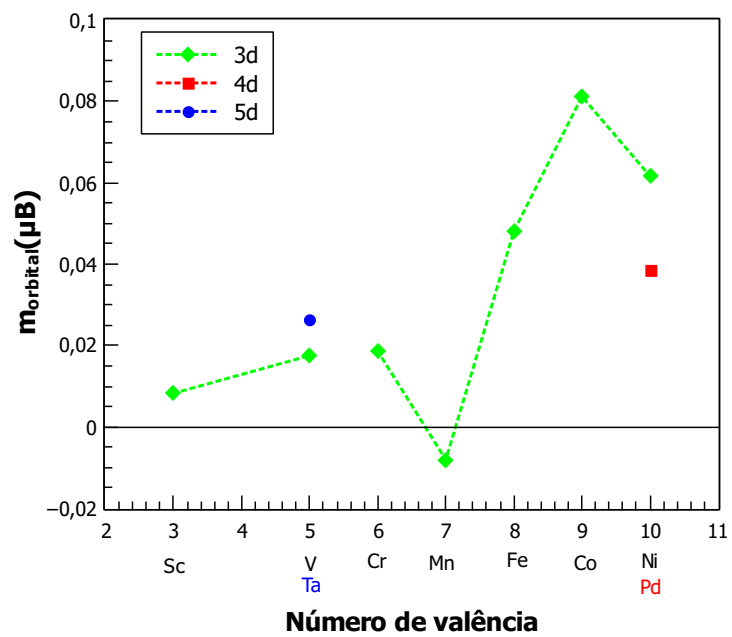


(h) Pd embebido em Fe.

Figura 5: LDOS para as impurezas embebidas na matriz Fe bcc.



(a)



(b)

Figura 6: Relação do momento de spin (a) e momento orbital para as impurezas embebidas em Fe *bulk*.

Impureza	Elétrons de valência	Momento magnético total (μ_B)
<i>Sc</i>	3	-0,32
<i>V</i>	5	-1,04
<i>Ta</i>	5	-0,45
<i>Cr</i>	6	-2,97
<i>Mn</i>	7	-0,99
<i>Fe</i>	8	2,26
<i>Co</i>	9	1,73
<i>Ni</i>	10	0,79
<i>Pd</i>	10	0,35

Tabela 2: Relação dos momentos magnéticos totais para cada impureza embebida em Fe *bulk*.

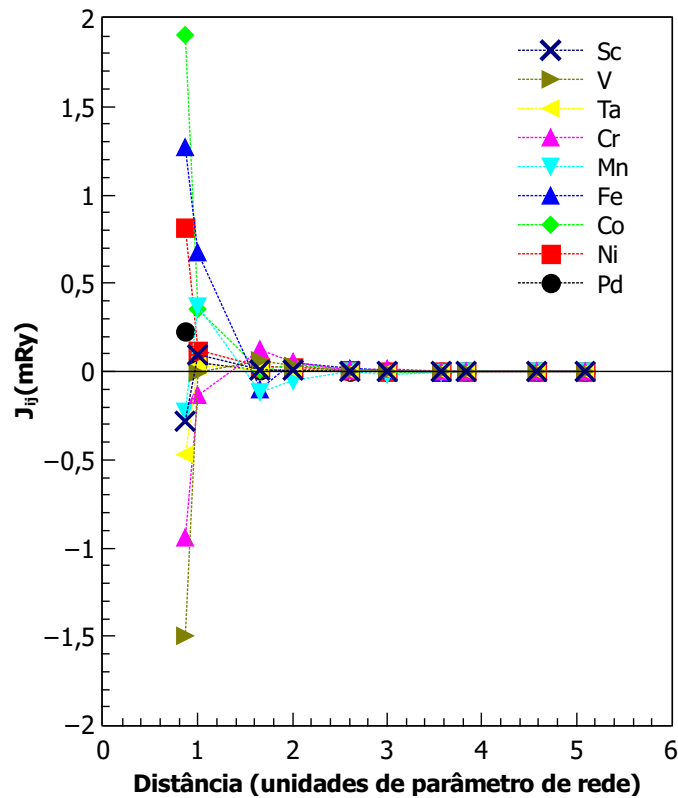


Figura 7: Interação de troca (J_{ij}) em função da distância para os pares $i =$ impureza e j sendo os dez primeiros vizinhos Fe para cada impureza inserida na matriz de Fe bcc

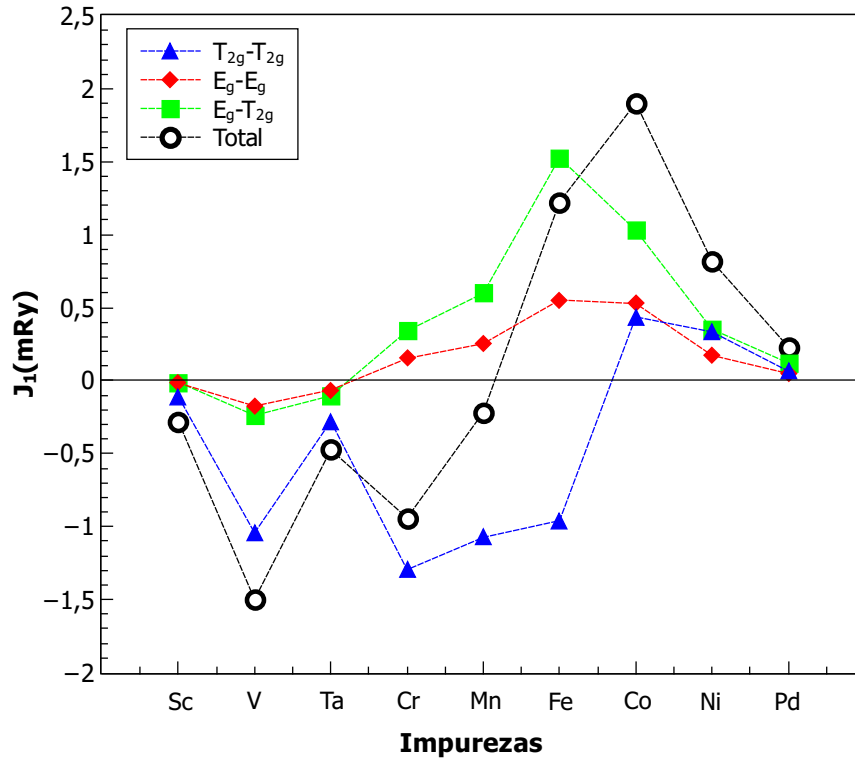


Figura 8: Interação de troca (J_{ij}) decomposta a partir dos orbitais E_g e T_{2g} para os primeiros vizinhos das impurezas embebidas no Fe *bulk*.

entre cada impureza e seus primeiros vizinhos de Fe, conforme a Figura 8. Notamos que para as impurezas de Sc, V e Ta as contribuições de todos os orbitais ($T_{2g} - T_{2g}$, $E_g - E_g$ e $E_g - T_{2g}$) são negativas, correspondendo a um acoplamento antiferromagnético entre cada impureza e átomos de Fe vizinhos, e sendo a maior contribuição a interação referente aos orbitais $T_{2g} - T_{2g}$. Dentre estes casos as contribuições para o Sc e Ta são muito pequenas, o que está relacionado aos baixos momentos magnéticos de spin destas impurezas e, portanto, um J_{ij} total muito pequeno, obedecendo a Equação [2.28]. Tratando-se da impureza de V, o elevado valor advindo da contribuição $T_{2g} - T_{2g}$ para a interação J_{ij} leva a um forte acoplamento antiferromagnético. De forma análoga, para as impurezas de Co, Ni e Pd as contribuições de todos os orbitais ao J_{ij} são positivas, resultando em uma tendência a um acoplamento ferromagnético. Para estas impurezas de Co, Ni e Pd a maior contribuição ao J_{ij} refere-se à advinda dos orbitais $E_g - T_{2g}$, onde a maior interação de troca (J_{ij}) é entre a impureza de Co e seus vizinhos Fe, seguido da impureza de Ni e a menor para a impureza de Pd, a qual apresenta um pequeno momento magnético induzido. Em relação ao Cr, nota-se que as contribuições $E_g - T_{2g}$ e $E_g - E_g$ apresentam um valor maior que zero, o que indica uma tendência a um acoplamento ferromagnético,

no entanto, quando observada a contribuição para o orbital $T_{2g} - T_{2g}$ temos um valor negativo e maior em módulo. Essa diferença entre as duas primeiras contribuições e a última contribuição indica uma competição, cuja maior influência corresponde a interação de troca decomposta para os orbitais $T_{2g} - T_{2g}$, resultando em um acoplamento total antiferromagnético. Algo semelhante acontece com a impureza de Mn. Cabe ressaltar que para o Fe *bulk* a contribuição $T_{2g} - T_{2g}$ do J_{ij} também é negativa, mas como as outras contribuições ($E_g - E_g$ e $E_g - T_{2g}$) são positivas e a $E_g - T_{2g}$ é maior que a $T_{2g} - T_{2g}$ leva a um comportamento ferromagnético, em concordância com o trabalho que nos motivou [10].

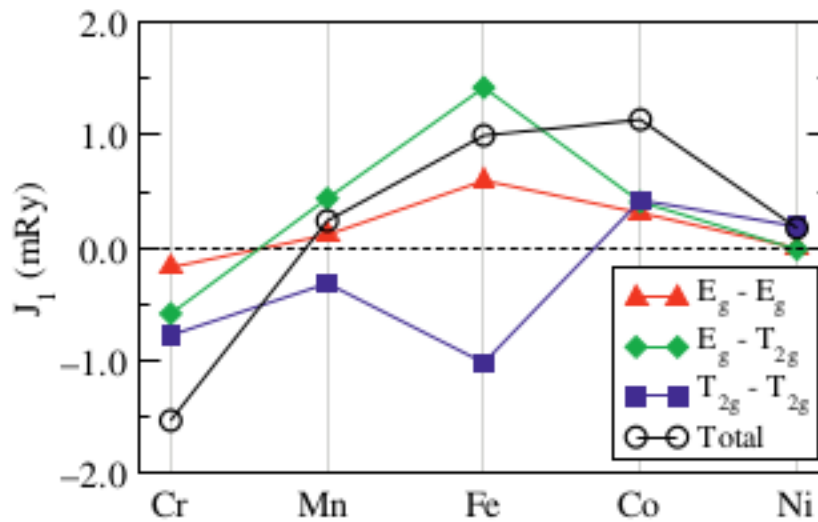


Figura 9: Interação de troca decomposta para os primeiros vizinhos a partir dos orbitais em metais 3d bcc.

Neste referido trabalho [10], além do Fe *bulk*, têm-se os resultados de J_{ij} para outros metais 3d *bulk* (Cr, Mn, Co e Ni) na estrutura bcc, ver Figura 9. Em seguida realizamos uma comparação dos valores das contribuições orbitais do J_{ij} entre estes sistemas *bulk* e as impurezas destes em matriz de Fe. Para o Cr bcc *bulk* (Figura 9) todas as contribuições para o J_{ij} são negativas, justificando o Cr ser um metal antiferromagnético forte. No entanto, quando a impureza de Cr é embebida na matriz de Fe bcc as contribuições $E_g - E_g$ e $E_g - T_{2g}$ são positivas, conforme mostrado na Figura 8, resultando em um acoplamento antiferromagnético mais fraco. Com relação ao Mn, verificamos tanto no caso Mn bcc *bulk* ou como impureza embebida em Fe, a contribuição $T_{2g} - T_{2g}$ da interação de troca é negativa e as $E_g - E_g$ e $E_g - T_{2g}$ são positivas. No entanto, para o caso *bulk* a competição entre estas contribuições orbitais leva a um valor total de J_{ij} positivo, tendo-se um acoplamento ferromagnético; já para impureza de Mn em matriz Fe está configuração

muda para acoplamento antiferromagnético, devido a competição entre estas contribuições orbitais. Nos casos do Co e o Ni, estes apresentam valores semelhantes aos obtidos quando são tratados como impurezas ou em *bulk*, todas as contribuições são positivas tendo-se um acoplamento ferromagnético. É interessante ressaltar que apesar do módulo de cada uma das contribuições orbitais da interação J_{ij} entre primeiros vizinhos Fe-Fe (no Fe *bulk*) ser maior do que entre a impureza de Co e seus primeiros vizinhos Fe, o valor total da interação de troca no caso da impureza de Co é superior que entre primeiros vizinhos Fe-Fe (no Fe *bulk*). Este resultado está relacionado com a maior temperatura crítica (temperatura de Curie, T_C , de transição entre o estado ferromagnético para o paramagnético) para ligas Fe-Co com baixa concentração de Co ($T_C = 1670K \sim 1.397^{\circ}C$), comparado $T_C = 1043K \sim 770^{\circ}C$ do Fe *bulk* [15].

CONCLUSÃO

Neste trabalho, utilizamos o método de primeiros princípios RS-LMTO-ASA para investigar as propriedades magnéticas de impurezas embebidas em Fe *bcc*. Assim, obtivemos os valores dos momentos magnéticos nos sítios das impurezas, o valor do acoplamento magnético entre as diferentes impurezas (Sc, V, Ta, Cr, Mn, Co, Ni e Pd) e os átomos de Fe vizinhos.

Em decorrência do que se analisou a partir dos resultados para os momentos magnéticos e da interação de troca do Fe *bulk*, observamos que estes estão de acordo com os trabalhos teóricos que nos motivaram [9, 10]. No que se refere às impurezas embebidas no *bulk* observamos alguns pontos interessantes quando a interação de Heisenberg é observada em relação à distância, são eles: a impureza de Co apresentou o maior valor para a interação J_{ij} , o que se mostra satisfatório devido ao seu momento magnético de spin também ser alto. Já a impureza de V apresentou menor interação magnética com os átomos do Fe *bulk*, as impurezas 3d (Sc, V, Cr, Mn, Co e Ni) apresentam uma interação de troca de longo alcance e as impurezas 4d (Pd) e 5d (Sc) apresentam uma interação de troca oscilatória de curto alcance.

Além disso, a partir da investigação das contribuições dos orbitais verificamos que para a impureza de V todas as contribuições ($T_{2g} - T_{2g}$, $E_g - E_g$ e $E_{2g} - T_{2g}$) correspondem a um acoplamento antiferromagnético. Por outro lado, o Co e o Ni apresentaram acoplamento ferromagnético. Outro ponto interessante é que semelhante ao Fe *bulk*, as impurezas de Mn e Cr possuem as contribuições $E_g - E_g$ e $E_{2g} - T_{2g}$ positivas, enquanto que as contribuições e $T_{2g} - T_{2g}$ são negativas. No entanto, dada as competições entre estas contribuições com módulos diferentes, tem-se que Fe*bulk* apresenta-se ferromagnético e as impurezas de Cr em Mn em matriz de Fe tem um acoplamento antiferromagnético.

Por fim, esperamos que esse estudo de interação de troca atômica de materiais 3d, 4d e 5d embebidos em Fe bcc auxilie na caracterização de novos ímãs funcionais, isto é, materiais magnetocalóricos e que tenham aplicações a luz dos fenômenos da dinâmica de spin ultra rápida.

Apêndice A

O formalismo LMTO-ASA

A.1 Introdução

O *Linear Muffin - tin Orbital - Atomic sphere Approximation* (LMTO-ASA) é o formalismo baseado na descrição linear do sistema a partir dos potenciais do tipo muffin-tin. O RS-LMTO-ASA é um esquema de cálculo baseado nesse formalismo. Neste Apêndice, vamos apresentar uma síntese do formalismo LMTO-ASA, que foi primeiramente desenvolvido no formalismo canônico, porém é provado que o mesmo formalismo pode ser desenvolvido em diferentes bases, dentre essas bases, duas serão de especial interesse para o desenvolvimento dos cálculos, por motivos que ficarão mais claros em seguida, são elas a base ortogonal (na qual as funções de onda são ortogonais entre si) e a base *Tight Binding* (TB), que é a base mais localizada na qual os termos de interação entre os vizinhos têm o menor alcance possível.

O DFT, como apresentado no Capítulo 2, simplifica o problema de vários corpos utilizando a equação de Kohn-Sham, chamada de equação tipo-Schrödinger. Nesse caso, podemos expandir as funções de onda da equação tipo-Schrödinger em termos do conjunto de funções de base χ_i na forma:

$$\Psi_j = \sum_i \chi_i u_{ij}, \quad (\text{A.1})$$

onde u_{ij} são os coeficientes da expansão. Dessa forma, nosso problema se reduz a uma equação da forma:

$$(H - EO)u = 0, \quad (\text{A.2})$$

onde H é a matriz Hamiltoniana e O é a matriz de sobreposição (*overlap*), ambas independentes da energia. As componentes da Hamiltoniana são dadas por:

$$H_{ij} = \langle \chi_i | (-\nabla^2 + V) | \chi_j \rangle, \quad (\text{A.3})$$

enquanto que as componente de O são dadas por:

$$O_{ij} = \langle \chi_i | \chi_j \rangle. \quad (\text{A.4})$$

Com o intuito de simplificar os cálculos, é necessário fazer uso de aproximações adicionais. A primeira aproximação que adotaremos é chamada de *Atomic Sphere Approximation* (ASA), que consiste em considerar o cristal completamente preenchido por esferas centradas em cada átomo, desprezando os espaços intersticiais e as de superposição e adotando um raio tal que a soma dos volumes das esferas seja igual ao volume do cristal (no caso de materiais compostos por um único elemento, esse raio é o raio de Wigner-Seitz). A segunda aproximação é a adoção de um potencial esfericamente simétrico em relação aos sítios da rede:

$$V = \sum_R V_R \quad (\text{A.5})$$

A.2 Formalismo LMTO-ASA na Base Canônica

Precisamos escrever as funções de onda em termos de um conjunto de funções de base χ_i de forma que esse conjunto contenha a menor dimensão possível que seja suficiente para descrever o sistema. Em outras palavras, buscamos um conjunto de funções da base tal que se tenha um único orbital para cada conjunto de números quânticos lm . No caso dos metais de transição serão um total de nove orbitais (um "s", três "p" e cinco "d"). Para isso, adota-se um potencial esfericamente simétrico dentro das esferas centradas em R e com raio s , e constante fora delas (potenciais *muffin-tin*).

Fora da esfera R , assumimos o termo cinético nulo (uma vez que as partes intersticiais são desconsiderados na aproximação ASA). Dessa forma, a equação de Schrödinger

fora da esfera torna-se uma equação de Laplace cuja solução é:

$$K_{RL}(r_R) = \left| \frac{\vec{r}_R}{a} \right|^{-l-1} Y_L(\hat{r}_R), \quad (\text{A.6})$$

onde $\vec{r}_R = \vec{r} - \vec{R}$, Y_L são os harmônicos esféricos com $L = lm$, a é um fator de escala escolhido convenientemente (geralmente escolhido como o raio de Wigner-Seitz) e $l = 0, 1, 2$ refere-se aos orbitais s , p e d respectivamente.

Usamos um conjunto de funções capazes de descrever as condições de contorno na superfície das esferas, a fim de tornar as soluções contínuas e diferenciáveis no contorno. Esse conjunto de funções é denominado "envelope". A função envelope é descrita por K_{RL} como definido anteriormente, que pode ser reescrito na forma:

$$K_{RL}(\vec{r}_R) = k_{RL}(r_R) Y_L(\hat{r}_R), \quad (\text{A.7})$$

onde $k_{RL}(r_R)$ é a parte radial escrita como:

$$k_{RL}(r_R) = \left| \frac{\vec{r}_R}{a} \right|^{-l-1}. \quad (\text{A.8})$$

Para construir as funções da base canônica χ_{RL}^0 (o sobrescrito "0" refere-se à base canônica) substituímos a parte da função envelope que penetra a esfera vizinha $R' \neq R$ por funções relacionadas às soluções da equação de Schrödinger dentro dessa esfera, levando em conta as condições de continuidade e diferenciabilidade das soluções, procedimento conhecido como "augment".

É conveniente expandir a função envelope em torno de todos os sítios R' . Nesse sentido, tomamos a parte de K_{RL} que se estende para as esferas centradas em R' (K_{RL}^0) como uma expansão das soluções da equação de Laplace regulares na origem centradas em cada sítio $R'L'$ da forma:

$$K_{RL}^0 = - \sum_{R'L'} J_{R'L'}^0(r_{R'}) S_{R'L',RL}^0, \text{ para } r > s, \quad (\text{A.9})$$

sendo, $J_{R'L'}^0(r_{R'})$ nulo dentro das esferas centrada em R e raio s e escrito como:

$$J_{R'L'}^0(r_{R'}) = \left| \frac{\vec{r}_{R'}}{a} \right| \frac{1}{2(2l'+1)} Y_{l'}(\hat{r}_{R'}), \quad (\text{A.10})$$

de onde definimos

$$j_{R'L'}^0(r_{R'}) = \left| \frac{\vec{r}_{R'}}{a} \right| \frac{1}{2(2l'+1)}. \quad (\text{A.11})$$

Já os coeficientes da expansão, $S_{R'L',RL}^0$, dependem da distância entre os sítios R e R' e sendo nulo para $R = R'$. A matriz S^0 é denominada de matriz de estrutura canônica, cujo os elementos são:

$$S_{R'L',RL}^0 = \frac{1}{(4\pi)^{1/2}} G_{l'm',lm} \left| \frac{\vec{R} - \vec{R}'}{a} \right|^{-l'-l-1} Y_{l'+1,m'-m}^*(\vec{R} - \vec{R}'), \quad (\text{A.12})$$

onde,

$$G_{l'm',lm} = (-1)^{l+m+1} \left[\frac{(2l'+1)(2l+1)(l'+l+m'-m)!(l'+l-m'+m)!}{(2l'+2l+1)(l'-m')!(l'-m')!(l+m)!(l-m)!} \right]^{1/2} \quad (\text{A.13})$$

Isso nos permite escrever a expansão da função envelope em todo o espaço K_{RL}^∞ em termos da expansão centrada em R , K_{RL} , e da parte que se estende às demais esferas:

$$K_{RL}^\infty = K_{RL} - \sum_{R'L'} J_{R'L'}^0(r_{R'}) S_{R'L',RL}^0, \quad (\text{A.14})$$

que ainda pode ser escrito na notação de Dirac como:

$$|K\rangle^\infty = |K\rangle - |J^0\rangle S^0. \quad (\text{A.15})$$

O índice ∞ denota que a função está descrita em todo o espaço.

Damos continuidade com o processo de *augment*. Resolvemos a equação de Schrödinger radial com o potencial esfericamente simétrico em cada sítio R não equivalente e obtemos as funções de onda normalizadas, $\varphi_{Rl}(r, E)$, e sua derivada em relação a energia, $\dot{\varphi}_{Rl}(r, E)$, aplicadas em $E = E_v$. Com isso, podemos escrever as funções da base em todo espaço, $\chi_{RL}^{0\infty}$, independentemente da energia:

$$\chi_{RL}^{0\infty}(\vec{r}_R) = \varphi_{Rl}(r_R) Y_L(\hat{r}_R) + \sum_{R'L'} \dot{\varphi}_{R'l'}^0(r_{R'}) Y_{L'}(\hat{r}_{R'}) h_{R'L',RL}^0, \quad (\text{A.16})$$

onde:

$$\dot{\varphi}_{R'L'}^0(r_{R'}) = \dot{\varphi}_{R'L'}^0(r_R) + \sum_{R'L'} \dot{\varphi}_{R'L'} o_{R'L'}^0 \quad (\text{A.17})$$

Substituindo a Equação A.17 na Equação A.16, temos:

$$\chi_{RL}^{0\infty}(\vec{r}_R) = \varphi_{RL}(r_R) Y_L(\hat{r}_R) + \sum_{R'L'} [\dot{\varphi}_{R'L'}^0(r_R) + \dot{\varphi}_{R'L'} o_{R'L'}^0] Y_{L'}(\hat{r}_{R'}) h_{R'L',RL}^0. \quad (\text{A.18})$$

Podemos reescrever a Equação A.16, a Equação A.17 e a Equação A.18 na notação de Dirac, respectivamente, por:

$$|\chi^0\rangle^\infty = |\varphi\rangle + |\dot{\varphi}^0\rangle h^0 \quad (\text{A.19})$$

$$|\dot{\varphi}^0\rangle = |\dot{\varphi}\rangle + |\varphi^0\rangle o^0 \quad (\text{A.20})$$

$$|\chi^0\rangle^\infty = |\varphi\rangle (1 + h^0 o^0) + |\dot{\varphi}^0\rangle h^0 \quad (\text{A.21})$$

onde $|\varphi\rangle$, $|\dot{\varphi}\rangle$ e $|\chi^0\rangle^\infty$, etc. são vetores linha com componentes φ_{RL} , etc. e h^0 e o^0 são matrizes. Nesta notação, estão incluídas as partes angulares através dos harmônicos esféricos normalizadas a unidade nos sítios R .

Para determinar as matrizes h^0 e o^0 , que definem a base canônica, conectamos a parte radial das funções envelope, k_{RL} e j_{RL}^0 , definidas, respectivamente, por:

$$k_{RL}(\vec{r}_R) = \left(\frac{\vec{r}_R}{a}\right)^{-l-1}, \quad (\text{A.22})$$

$$j_{RL}^0(r) = \left(\frac{r}{a}\right)^l \frac{1}{2(2l+1)}, \quad (\text{A.23})$$

a uma combinação linear de φ_{RL} e $\dot{\varphi}_{RL}$ tal que as funções envelope caiam umas sobre as outras no contorno, $r = s$.

Nesse sentido, obtemos que:

$$h^0 = \left[-\frac{W(k, \varphi)}{W(k, \dot{\varphi}^0)} + \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} W(j^0, \varphi) S^0 W(j^0, \varphi) \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} \right] \quad (\text{A.24})$$

e

$$o^0 = -\frac{W(j^0, \dot{\varphi})}{W(j^0, \varphi)}, \quad (\text{A.25})$$

onde $W(a, b)$ são matrizes diagonais chamadas de "Wronskiano" de a e b aplicadas em $r = s$. Omitimos os índices RL para não sobrecarregar a notação.

De posse dos coeficientes o^0 e h^0 , a base canônica (Equação A.21) fica completamente determinada.

No formalismo, LMTO-ASA é conveniente escrever o coeficiente h^0 separado em termos que dependem do potencial e outros que não depende. Para isso, introduzimos os parâmetros C^0 e Δ^0 tal que

$$h_{RL,R'L'}^0 = (C_{Rl}^0 - E_{vRl})\delta_{R,R'}\delta_{L,L'} + \Delta_{Rl}^0{}^{1/2} S_{RL,R'L'}^0 \Delta_{R'l'}^0{}^{1/2}, \quad (\text{A.26})$$

com

$$C_{Rl}^0 = E_{vRl} - \frac{W(k_{Rl}, \varphi_{Rl})}{W(k_{Rl}, \dot{\varphi}_{Rl})}, \quad (\text{A.27})$$

e

$$\Delta_{Rl}^0{}^{1/2} = \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} W(j_{Rl}^0, \varphi_{Rl}). \quad (\text{A.28})$$

Agora é possível, a partir das funções de base, obter a matriz Hamiltoniana H^0 e a matriz de *overlap* O^0 , respectivamente, como:

$$H^0 = {}^\infty \langle \chi^0 | -\nabla^2 + V | \chi^0 \rangle^\infty, \quad (\text{A.29})$$

e

$$O^0 = {}^\infty \langle \chi^0 | \chi^0 \rangle^\infty. \quad (\text{A.30})$$

Se substituirmos $|\chi^0\rangle$ dado na Equação A.21 nas equações acima e as propriedades de $|\varphi\rangle$ e $|\dot{\varphi}\rangle$ podemos obter as matrizes H^0 e O^0 em termos de o^0 e h^0 da forma:

$$H^0 = h^0 + h^{0\dagger} o^{0\dagger} h^0 + E_v O^0, \quad (\text{A.31})$$

$$O^0 = 1 + o^0 h^0 + (o^0 h^0)^\dagger + (o^0 h^0)^\dagger o^0 h^0. \quad (\text{A.32})$$

Observe que desprezamos termos pequenos, da ordem de $(h^0 + ph^0)$, com $p = |\dot{\varphi}^2\rangle$.

A partir das expressões para H^0 e O^0 (Equação A.31 e Equação A.32) escrevemos a equação secular do LMTO para obtermos os autovalores usando a base canônica:

$$(H^0 - E_j O^0) u_j^0 = 0, \quad (\text{A.33})$$

A princípio, teríamos o problema resolvido, já que a partir da Equação A.33 é possível determinar a estrutura eletrônica do material, como desejado. No entanto, para o cálculo realizado no espaço direto, só será possível se a Hamiltoniana for bem localizada, o que não é garantido usando a base canônica, uma vez que a matriz de estrutura na base canônica S^0 tem um decaimento muito lento com a distância, se estendendo por vários sítios vizinhos, em especial para as bandas s ($l = 0$) e p ($l = 1$). Para contornar esse problema é razoável utilizar a expansão em outras bases mais convenientes através de métodos de transformação de base, permitidas no formalismo LMTO [16], que será apresentado na seção seguinte.

A.3 Base Genérica

Nesta seção, vamos descrever a maneira com a qual podemos realizar uma mudança de base para uma base genérica do formalismo LMTO-ASA, escrevendo as matrizes hamiltoniana e de *overlap* em termos das novas funções da base. Essa base genérica poderá ser escolhida como uma base mais conveniente para o desenvolvimento do cálculo, como a base ortogonal e a base *tight binding*.

Para obter uma nova base, primeiramente se constrói um novo conjunto de funções "envelope", que pode ser feito a partir da justaposição das funções de base canônicas. Seguindo, se procede realizando o *augment*, de forma análoga ao desenvolvimento na base canônica.

Começamos reescrevendo o LMTO na representação geral (sobrescrito "G") de forma que a função envelope pode ser escrito, em notação vetorial, de maneira análoga ao caso canônico, da forma:

$$|K^G\rangle^\infty = |K\rangle - |J^G\rangle S^G \quad (\text{A.34})$$

onde:

$$|J^G\rangle = |J^0\rangle - |K\rangle Q^G \quad (\text{A.35})$$

no qual Q^G é o parâmetro de mistura.

A matriz de estrutura genérica pode ser dado, em termos da matriz estrutura na base canônica, por:

$$S^G = S^0(1 - Q^G S^0)^{-1}, \quad (\text{A.36})$$

onde 1 é a matriz unitária. E a relação entre as funções envelope é da forma:

$$|K^G\rangle^\infty = |K\rangle^\infty(1 - Q^G S^0)^{-1}. \quad (\text{A.37})$$

Como S^0 é constante, a nova base é definida através do parâmetro Q^G .

De maneira análoga à base canônica, definimos a função de base, $|\chi^G\rangle$, na representação geral em termo dos parâmetros o^0 e h^G :

$$|\chi^G\rangle^\infty = |\varphi\rangle + |\dot{\varphi}^G\rangle h^G, \quad (\text{A.38})$$

onde:

$$|\dot{\varphi}^G\rangle = |\dot{\varphi}\rangle + |\varphi\rangle o^G, \quad (\text{A.39})$$

tal que, podemos reescrever $|\chi^G\rangle$ como:

$$|\chi^G\rangle^\infty = |\varphi\rangle(1 + o^G h^G) + |\dot{\varphi}\rangle h^G \quad (\text{A.40})$$

Seguindo o processo de *augment* como descrito para a base canônica, temos que:

$$h^G = -\frac{W(k, \varphi)}{W(k, \dot{\varphi}^G)} + \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} W(j^G, \varphi) S^G W(j^G, \varphi) \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2}, \quad (\text{A.41})$$

$$o^G = -\frac{W(j^G, \dot{\varphi})}{W(j^G, \varphi)}, \quad (\text{A.42})$$

Com a expressão para $|\chi^G\rangle^\infty$ (Equação A.40), calculamos as matrizes hamiltoniana (H^G) e de *overlap* (O^G) para a base genérica, desprezando termos muito pequenos:

$$H^G = {}^\infty \langle \chi^G | -\nabla^2 + V | \chi^G \rangle^\infty, \quad (\text{A.43})$$

$$O^G = {}^\infty \langle \chi^G | \chi^G \rangle^\infty. \quad (\text{A.44})$$

E ainda podemos fazer:

$$o^G = -\frac{W(j^G, \dot{\varphi})}{W(j^G, \varphi)} = -\frac{W(j^0, \dot{\varphi}) - W(k, \dot{\varphi})Q^G}{W(j^0, \varphi) - W(k, \varphi)Q^G}. \quad (\text{A.45})$$

Sendo assim, se determinarmos Q^G , automaticamente será determinado o^G . Por exemplo, se $Q^G = 0$, retornamos à base canônica.

A.4 *Tight Binding*

Para uma boa descrição do sistema, é conveniente adotarmos uma base mais localizada possível (chamada de *tight binding*) de forma a tornar a matriz de estrutura, $S_{RL, R'L'}^G$, de curto alcance. Isso é possível escolhendo o parâmetro Q^G de forma conveniente. A matriz nesta base mais localizada possibilita o cálculo através do "Método de Recorrência" (??), conveniente para tratar problemas no espaço direto.

É possível verificar que a escolha para Q^G que torna a matriz de estrutura mais localizada possível [17] é tal que:

$$\bar{Q}_s = 0.3485, \quad (\text{A.46})$$

$$\bar{Q}_p = 0.05303, \quad (\text{A.47})$$

$$\bar{Q}_d = 0.010714, \quad (\text{A.48})$$

sendo que $\bar{Q}_l = 0$ para $l > 2$. Usamos a notação que, na base *tight binding*, $Q^G = \bar{Q}$ (a barra indica a base *tight binding*).

Com os valores para \bar{Q} , a matriz de estrutura na base *tight binding* fica completamente determinada em termos da matriz de estrutura na base canônica, $\bar{S} = S^0(1 - \bar{Q}S^0)^{-1}$.

Na base *tight binding*, a equação de autovalores fica:

$$(\bar{H} - E\bar{O})\bar{u} = 0. \quad (\text{A.49})$$

Podemos reescrever a Equação A.49 em termo dos parâmetros \bar{h} e \bar{o} , dados pelas Equações A.41 e A.42, respectivamente, para os valores de \bar{Q} definidos. Dessa forma, temos:

$$(\bar{H} - E\bar{O})\bar{u} = (\bar{h} + \bar{h}^\dagger \bar{o}^\dagger \bar{h} + E_v \bar{O} - E\bar{O})\bar{u} = 0 \quad (\text{A.50})$$

$$[\bar{h} + \bar{h}^\dagger \bar{o}^\dagger \bar{h} + (E_v - E)(1 + \bar{o}\bar{h} + (\bar{o}\bar{h})^\dagger + \bar{h})^\dagger \bar{o}\bar{h}]\bar{u} = 0 \quad (\text{A.51})$$

A.5 Base Ortogonal

Uma forma de simplificar o cálculo dos autovalores e autovalores é escolher a base ortogonal na qual a matriz de *overlap* é feita igual à matriz identidade. Para isso, escolhamos Q^G tal que $o^G = 0$. A notação adotada para a base ortogonal é dos parâmetros sem índices superiores. Dessa forma, a matriz hamiltoniana poderá ser escrita como:

$$H = h + E_v, \quad (\text{A.52})$$

tal que, a equação de onda será:

$$Hu = Eu, \quad (\text{A.53})$$

$$(h + E_v)u = Eu, \quad (\text{A.54})$$

de onde obtemos:

$$h = E - E_v. \quad (\text{A.55})$$

Escrevendo H em termo dos parâmetros de potencial na base ortogonal, obtemos:

$$H = C + \Delta^{1/2} S \Delta^{1/2}, \quad (\text{A.56})$$

onde:

$$C = E_v - \frac{W(k, \varphi)}{W(k, \dot{\varphi})}, \quad (\text{A.57})$$

$$\Delta^{1/2} = \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} W(j, \varphi). \quad (\text{A.58})$$

A matriz de estrutura S é dada por:

$$S = S^0 (1 - Q S^0)^{-1}, \quad (\text{A.59})$$

sendo o parâmetro Q escolhido, para $o^G = 0$, da forma:

$$Q = \frac{W(j, \dot{\varphi})}{W(k, \varphi)}. \quad (\text{A.60})$$

Diferente de \bar{S} e S^0 , S depende do material estudado através do wronskiano, sendo assim, não é possível dividir a base ortogonal em uma parte dependente e outra independente do potencial.

As funções de base ortogonais definidas em todo o espaço ficam:

$$|\chi\rangle^\infty = |\varphi\rangle + |\dot{\varphi}\rangle h. \quad (\text{A.61})$$

Substituindo $h = H - E_v$ na Equação A.61, temos:

$$|\chi\rangle^\infty = |\varphi\rangle + |\dot{\varphi}\rangle (H - E_v). \quad (\text{A.62})$$

Em termos dos autovalores de H , então:

$$|\chi\rangle^\infty = |\varphi\rangle + |\dot{\varphi}\rangle (E - E_v). \quad (\text{A.63})$$

que se constitui em expansão das funções de ondas parciais $|\varphi(E, r)\rangle$ em Taylor até primeira ordem da energia em torno de uma dada energia E_v .

A.6 Representação ortogonal da matriz hamiltoniana em termos de parâmetros da representação *tight binding*

Começamos expressando a hamiltoniana ortogonal (Equação A.55) em termos da base geral comparando os termos $|\dot{\varphi}\rangle$ nas base $|\chi^G\rangle^\infty$ (Equação A.40) e $|\chi\rangle^\infty$, de onde obtemos:

$$h = h^G (1 + o^G h^G)^{-1} \quad (\text{A.64})$$

que é válida em qualquer base, inclusive na *tight binding*, na qual, a hamiltoniana será escrita como:

$$H = E_v + \bar{h} (1 + \bar{o}\bar{h})^{-1} \quad (\text{A.65})$$

No caso de $(\bar{o}\bar{h})$ ser pequeno, expandimos $(1 + \bar{o}\bar{h})^{-1}$ tal que a hamiltoniana fica:

$$H = E_v + \bar{h}(1 - \bar{o}\bar{h} + \bar{o}\bar{h}\bar{o}\bar{h} + \dots) \quad (\text{A.66})$$

onde:

$$\bar{h} = \bar{C} - E_v + \bar{\Delta}^{1/2} \bar{S} \bar{\Delta}^{1/2} \quad (\text{A.67})$$

Para a maioria dos casos de interesse podemos tomar apenas os termos até primeira ordem em $(E - E_v)$:

$$H = E_v + \bar{h} \quad (\text{A.68})$$

Nesta aproximação, a validade do LMTO-ASA se restringe ao entorno de E_v .

Utilizando a representação ortogonal em termos dos parâmetros de potencial *tight binding* em uma aproximação de primeira ordem de $(E - E_v)$, escrevemos a hamiltoniana

no formalismo LMTO-ASA como:

$$H = \bar{C} + \bar{\Delta}^{1/2} \bar{S} \bar{\Delta}^{1/2} \quad (\text{A.69})$$

onde $\bar{S} = S^0 (1 - \bar{Q} S^0)^{-1}$ e os valores de \bar{Q} são dados pelas Equações A.46, A.47 e A.48. Os parâmetros \bar{C} e $\bar{\Delta}^{1/2}$ são dados por:

$$\bar{C} = E_v - \frac{W(k, \varphi)}{W(k, \bar{\varphi})} \quad (\text{A.70})$$

$$\bar{\Delta}^{1/2} = \left(\frac{2}{a} \right)^{1/2} W(\bar{j}, \varphi) \quad (\text{A.71})$$

Os parâmetros na base *tight binding* podem ser relacionados com os parâmetros da base ortogonal através da seguinte relação:

$$\frac{\bar{\Delta}^{1/2}}{\Delta^{1/2}} = \left[1 - (Q - \bar{Q}) \frac{C - E_v}{\Delta} \right] = \frac{\bar{C} - E_v}{C - E_v} \quad (\text{A.72})$$

A hamiltoniana escrita em termos dos parâmetros *tight binding* pode ser separado em duas partes. A primeira depende do potencial e está associada à obtenção dos parâmetros \bar{C} (representa o centro da banda relativa ao sítio R) e $\bar{\Delta}$ (representa a largura da banda relativa ao sítio R). A outra parte depende da estrutura do material, relacionada ao cálculo da matriz de estrutura \bar{S} , que está ligada com a distância e conexão entre os sítios.

Apêndice B

O Método de Recorrência

Conforme mostrado no Apêndice A, a matriz Hamiltoniana H é uma matriz $9N \times 9N$, onde N representa o número de átomos considerados no clust e 9 está relacionado ao número de orbitais a serem considerados. Como tratamos de um caso onde N apresenta um valor grande torna-se difícil encontrar os autovalores da Hamiltoniana. Por isso, utiliza-se o método de recorrência formulado por R. Haydock [18] para reduzir o problema.

Nesse sentido, a matriz H passa a ser reescrita a partir de uma representação tridiagonal (matriz de Jacobi) a partir de uma mudança da base. Em seguida, defini-se o estado inicial $|u_0\rangle$ e os estados seguintes $|u_1\rangle$ e $|u_2\rangle$. Para esse conjunto cada elemento $|u_n\rangle$ interage com o seu anterior $|u_{n-1}\rangle$ e com o seu posterior $|u_{n+1}\rangle$. Assim, definimos a Hamiltoniana na base ortogonal como função dos parâmetros TB a partir da seguinte relação de recorrência:

$$H |u_n\rangle = a_n |u_n\rangle + b_{n+1} |u_{n+1}\rangle + b_n |u_{n-1}\rangle, \quad (\text{B.1})$$

onde H é a Hamiltoniana na base ortogonal e $\{a_n, b_n\}$ são os coeficientes que descrevem a interação dos estados ortonormais $|u_n\rangle$ com $|u_{n-1}\rangle$ e $|u_{n+1}\rangle$. Usando a relação de recorrência de Equação B.1 para $n = 0$, temos:

$$H |u_0\rangle = a_0 |u_0\rangle + b_1 |u_1\rangle. \quad (\text{B.2})$$

Multiplicando a Equação B.2 por $\langle u_0|$ podemos utilizar a relação da ortogonalidade como:

$$a_0 = \langle u_0 | H | u_0 \rangle. \quad (\text{B.3})$$

Depois que a_0 é obtido é possível obter também b_1 a partir da subtração de $a_0 |u_0\rangle$ na Equação B.2. Logo,

$$b_1 |u_1\rangle = (H - a_0) |u_0\rangle, \quad (\text{B.4})$$

multiplicando a Equação acima por seu correspondente dual, temos:

$$\langle u_1 | b_1^\dagger b_1 | u_1 \rangle = \langle u_0 | (H - a_0)^\dagger (H - a_0) | u_0 \rangle, \quad (\text{B.5})$$

usando a condição de normalização

$$b_1^2 = \langle u_0 | (H - a_0)^\dagger (H - a_0) | u_0 \rangle, \quad (\text{B.6})$$

ou

$$b_1 = \langle u_0 | (H - a_0)^\dagger (H - a_0) | u_0 \rangle^{\frac{1}{2}}. \quad (\text{B.7})$$

Com b_1 determinado pode-se calcular $|u_1\rangle$

$$|u_1\rangle = \frac{(H - a_0)}{b_1} |u_0\rangle. \quad (\text{B.8})$$

Sabendo a_0 , b_1 e $|u_1\rangle$ pode-se obter os valores de a_1 , b_2 e $|u_2\rangle$ de forma análoga. Generalizando o procedimento para muitos valores n , podemos escrever:

$$a_n = \langle u_n | H | u_n \rangle. \quad (\text{B.9})$$

$$b_{n+1}^2 = \left[\langle u_n | (H - a_n)^\dagger - \langle u_{n-1} | b_n^\dagger \right] \left[(H - a_n) | u_n \rangle - b_n | u_{n-1} \rangle \right], \quad (\text{B.10})$$

$$|u_{n+1}\rangle = \frac{(H - a_n) |u_n\rangle - b_n |u_{n-1}\rangle}{b_{n+1}}. \quad (\text{B.11})$$

Portanto, a Hamiltoniana na nova base pode ser escrita como:

$$H_{m,n} = \langle u_m | H | u_n \rangle = \langle u_m | a_n | u_n \rangle + \langle u_m | b_{n+1} | u_{n+1} \rangle + \langle u_m | b_n | u_{n-1} \rangle, \quad (\text{B.12})$$

ou ainda,

$$H_{m,n} = \langle u_m | H | u_n \rangle = a_n \delta_{m,n} + b_{n+1} \delta_{m,n+1} + b_n \delta_{m,n-1}, \quad (\text{B.13})$$

Escrevendo na forma matricial temos:

$$H = \begin{pmatrix} a_0 & b_1 & 0 & 0 & \cdots \\ b_1 & a_1 & b_2 & 0 & \cdots \\ 0 & b_2 & a_2 & b_3 & \cdots \\ 0 & 0 & b_3 & a_3 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}. \quad (\text{B.14})$$

Note que os orbitais $|u_n\rangle$ são calculados depois de sucessivas aplicações de H em $|u_0\rangle$. Portanto, para n cada vez maior a influência dos orbitais $|u_{n+1}\rangle$ sobre $|u_0\rangle$ diminui e eventualmente passa a ser irrelevante o cálculo para a densidade de estados local neste sítio. No cálculo auto-consistente, a transformação da Hamiltoniana encerra quando quando n , $b_{n+1} = 0$ é alcançado. No entanto, para $n > LL$ (chamado de parâmetro de corte), a contribuição do $|u_n\rangle$ é muito pequena. Logo, o valor de LL muda conforme a complexidade do problema.

Uma vez encontrada a nova Hamiltoniana tridiagonal, os parâmetros a_n e b_n , pode-se calcular a densidades de estados local $N(E)$. No entanto, como trata-se de um problema truncado a densidade de estados será discreta. Nesse caso, para obter a densidade de estados local a partir do espectro contínuo é necessário usar o terminador para simular a contribuição dos parâmetros a_n e b_n com $n > LL$. A densidade de estados local para o orbital $|u_0\rangle$ pode ser escrita como:

$$N_0(E) = LDOS = -\frac{1}{\pi} \text{Im}[G_0(E)], \quad (\text{B.15})$$

onde $G_0(E)$ é o primeiro elemento da matriz diagonal principal, dado por:

$$G_0(E) = \langle u_0 | (E - H)^{-1} | u_0 \rangle, \quad (\text{B.16})$$

sendo,

$$(E - H)^{-1} = \begin{pmatrix} (E - a_0) & -b_1 & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ -b_1 & (E - a_1) & -b_2 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & -b_2 & (E - a_2) & -b_3 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & -b_3 & (E - a_3) & -b_4 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}. \quad (\text{B.17})$$

Na seqüência para obter os elementos da matriz inversa $(E - H)$, calcula-se o razão entre o cofator da matriz e o terminador dela. Definindo $D_n(E)$ como o determinante da matriz, onde as primeiras n linhas e colunas são suprimidas, e $D_0(E)$ o determinante da matriz $(E - H)$, pode ser escrito como:

$$G_0(E) = \frac{D_1(E)}{D_0(E)}. \quad (\text{B.18})$$

Usando a propriedade dos determinantes da matriz $n \times n$, descrito por

$$\det A_{n \times n} = \sum_{i=1}^n (-1)^{i+1} A_{i1} D_{i,1}, \quad (\text{B.19})$$

onde o $D_{i,1}$ é o determinante da matriz A com linha i e coluna 1 suprimidas

$$D_0(E) = (-1)^{1+1} (E - a_0) \underbrace{D_{1,1}}_{D_1(E)} + (-1)^{2+1} (-b_1) D_{2,1}, \quad (\text{B.20})$$

com

$$D_{2,1} = (-1)^2 (-b_1) D_2(E), \quad (\text{B.21})$$

Portanto,

$$D_0(E) = (E - a_0) D_1(E) - b_1^2 D_2(E) \quad (\text{B.22})$$

Substituindo esses resultados na Equação (B.18), temos:

$$G_0(E) = \frac{D_1(E)}{D_0(E)} = \frac{D_1(E)}{(E - a_0) D_1(E) - b_1^2 D_2(E)} \quad (\text{B.23})$$

$$G_0(E) = \frac{1}{(E - a_0) - b_1^2 \frac{D_2(E)}{D_1(E)}}. \quad (\text{B.24})$$

Agora, note que

$$D_1(E) = (E - a_1) (-1)^2 D_2(E) - (-b_2)^2 D_3(E). \quad (\text{B.25})$$

Na forma geral, então

$$D_n(E) = (E - a_n) D_{n+1}(E) - (-b_{n+1})^2 D_{n+2}(E) \quad (\text{B.26})$$

E finalmente, $G_0(E)$ pode ser escrito em termos de frações continuadas como:

$$G_0(E) = \frac{1}{(E - a_0) - \frac{b_1^2}{(E - a_1) - \frac{b_2^2}{(E - a_2) - \frac{b_3^2}{(E - a_3) - \frac{b_4^2}{\ddots}}}}}. \quad (\text{B.27})$$

Esta fração continuada resultará em duas formas de densidades de estados: a discreta, esta é a fração truncada, ou uma contínua se usar a fração infinita. Como é de interesse estudar o limite contínuo, a fração é truncada no parâmetro de corte e quando o terminador é usado para representar os termos eliminados. Assim, podemos escrever

$$G_0(E) = \frac{1}{(E - a_0) - \frac{b_1^2}{(E - a_1) - \frac{b_2^2}{(E - a_2) - \frac{b_3^2}{\ddots \frac{1}{(E - a_{LL-1}) - \frac{b_{LL}^2}{(E - a_{LL}) - t(E)}}}}}}}. \quad (\text{B.28})$$

onde $t(E)$ é o terminador da fração contínua e é representada em termos de $n > LL$.

Aqui usa-se o terminator Beer-Pettifor. Esse terminador determina $a_n = n$ e $b_n = n$ para a constante $n > LL$, tal que:

$$t(E) = \frac{b^2}{E - a - t(E)}. \quad (\text{B.29})$$

Para $t(E)$, nós seguimos a equação

$$[t(E)]^2 - (E - a)t(E) + b^2 = 0. \quad (\text{B.30})$$

Solucionando esta equação para $t(E)$

$$t(E) = \frac{1}{2}[(E - a) \pm \sqrt{(E - a - 2b)(E - a + 2b)}] \quad (\text{B.31})$$

Substituindo a Equação B.31 na Equação B.28 podemos obter o espectro contínuo no intervalo para a densidade de estados no intervalo

$$a - 2b < E < a + 2b \quad (\text{B.32})$$

Finalmente, pode-se calcular a densidade de estados total somando-se as contribuições obtidas para todos os orbitais de um sítio específico.

Apêndice C

O processo autoconsistente no RS-LMTO-ASA

O RS-LMTO-ASA é o método autoconsistente, cujo processo é dividido em duas partes, a parte geral e a parte atômica. Nas seções seguintes ambas as etapas serão detalhadas.

C.1 Parte geral

Originalmente o formalismo LMTO-ASA foi desenvolvido a partir da base canônica, porém devido a possibilidade de se usar outras bases para a expansão da função descrita pela equação 2.26, para os sistemas estudados utilizaremos duas bases: a base ortogonal e base TB. Ambas são descritas em termos dos parâmetros das misturas Q , onde a relação entre elas é dada por:

$$\frac{\Delta^{\frac{1}{2}}}{\bar{\Delta}^{12}} = 1 - (\bar{Q} - Q) \frac{\bar{C} - E_v}{\bar{\Delta}} = \frac{C - E_v}{\bar{C} - E_v}. \quad (\text{C.1})$$

Para a base TB, os parâmetros \bar{Q} são constantes e independentes do material. Sendo assim, é possível dividir o problema em duas partes. A primeira parte consiste em calcular a estrutura da matriz constante \bar{S} da Hamiltoniana descrita na equação 2.19, responsável por conectar vários sítios.

$$\bar{S} = S^0(\mathbf{1} - \bar{Q}S^0)^{-1}, \quad (\text{C.2})$$

onde $\mathbf{1}$ é a matriz identidade e S^0 é a constante de estrutura para a base canônica, cujos valores são encontrados na literatura [17]. A matriz \bar{S} é constante e calculada uma única vez.

Uma vez que a estrutura da matriz é calculada inicia-se o próximo passo do processo, a qual trata de calcular os outros parâmetros potenciais TB, \bar{C} e $\bar{\Delta}$, relacionados ao centro e a largura da banda do material, respectivamente. Assim, o processo consiste em dar um valor inicial para esses parâmetros calculados na parte atômica e assim construir a Hamiltoniana da Equação 2.19, na sequência o problema do autovalor é solucionado pela Equação 2.25 para finalmente obter a LDOS calculada para cada sítio não equivalente e para cada orbital $L(L = l, m)$, denotado por $N_{RL}(E)$. O último passo é feito a partir do método de recorrência (Ver B e do terminador Beer-Perttifer [19]).

Com $N_{RL}(E)$ calculado é possível obter os momentos $m_{RL}^{(q)}$ de ordem “q” ($q = 0, 1, 2$) da LDOS para uma energia E_v , usando a seguinte equação:

$$m_{RL}^{(q)} = \int_{-\infty}^{E_F} (E - E_v)^q N_{RL}(E) dE. \quad (\text{C.3})$$

Depois que os momentos são calculados, calcula-se o parâmetro de potencial $P_l(l = 0, 1, 2)$, definido como:

$$P_l = 0,5 - \frac{1}{\pi} \text{arctg}(D_l), \quad (\text{C.4})$$

onde D_l é a derivada logaritmica da equação 2.1 em relação a um dado orbital l calculado no limite da esfera. D_l é dado por:

$$D_l = 1 + (2l + 1) \left[\left(\frac{Q_l^{-1}}{2(2l + 1)} \frac{C_l - E_v}{C_l - E_v - \Delta Q_l^{-1}} \right) - 1 \right]. \quad (\text{C.5})$$

A Figura 10 [20] apresenta de forma esquemática esse processo. Uma vez que todo esse cálculo é feito pode-se dar início a parte atômica.

C.2 Parte atômica

Aqui, partimos de uma estimativa para φ_{RL} , para os três primeiros momentos da densidade estados $m_{RL}^{(n)}$ ($m_{RL}^{(0)}, m_{RL}^{(1)} = m_{RL}^{(2)}$) e para os parâmetros P_l . A densidade eletrônica $\eta_R(\vec{r})$ de cada esfera não equivalente centrada no sítio R é obtida, tomando a

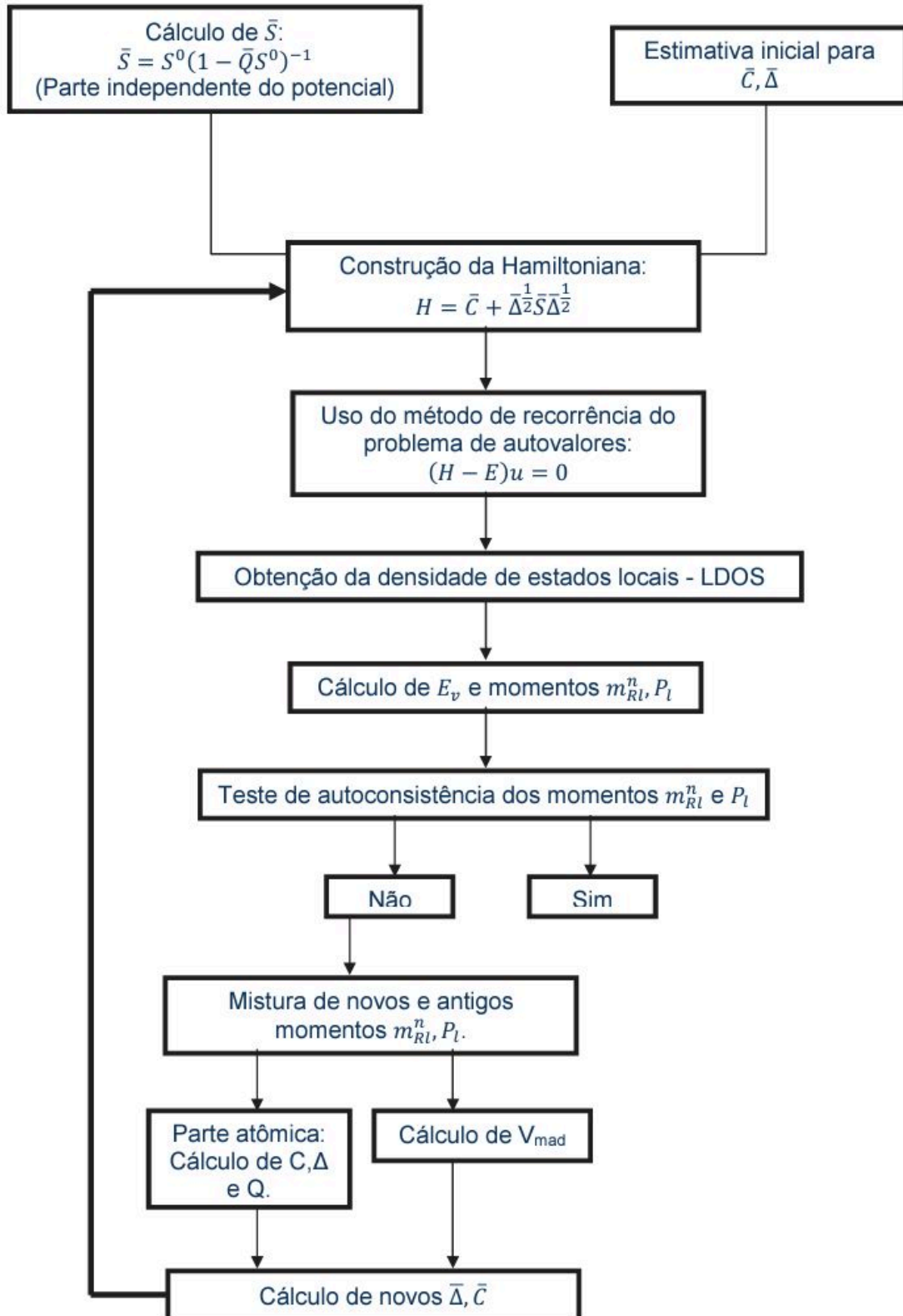


Figura 10: Processo esquemático do cálculo da parte geral do método RS-LMTO-ASA.

seguinte equação:

$$\eta_{Rl}(r_R) = \frac{1}{4\pi} \sum_l [m_{Rl}^{(0)} \varphi_{Rl}^2 + m_{Rl}^{(2)} (\dot{\varphi}_{Rl}^2 + \varphi_{Rl} \ddot{\varphi}_{Rl})], \quad (\text{C.6})$$

onde $\dot{\varphi}_{Rl}$ e $\ddot{\varphi}_{Rl}$ são, respectivamente, a primeira e a segunda derivada em relação a energia da solução radial calculada na Equação 2.1, dentro da esfera com raio R e ambas calculadas para a energia E_v . Com a densidade eletrônica calculada é possível calcular o potencial eletrostático V_E , usando a Equação Poisson, definida em unidades atômicas como:

$$\nabla^2 V_E(r) = -8\pi \eta_{Rl}(r) \quad (\text{C.7})$$

Para este potencial, a contribuição vinda da parte do potencial eletrostático do átomo, V_N , é adicionado. A contribuição vinda do potencial de correlação e troca V_{xc} , obtido com a aproximação LSDA também é adicionado. Com essas novas contribuições, o novo potencial pode ser escrito como:

$$V_R = V_E(\eta_{Rl}(r)) + V_{xc}(\eta_{Rl}(r)) + V_N. \quad (\text{C.8})$$

onde V_N é dado por

$$V_N = -\frac{2Z}{r}. \quad (\text{C.9})$$

Com esse novo potencial e as condições de contorno determinadas por P_l , podemos obter as novas funções de onda da equação 2.1, centradas na esfera de raio R , para as energias $E_{v,Rl}$:

$$(-\nabla^2 + V_R)\varphi_{Rl}(r) = E_{v,Rl}\varphi_{Rl}(r). \quad (\text{C.10})$$

Quando as novas funções de onda são obtidas φ_{Rl} e suas derivadas são conhecidas pode-se calcular a densidade eletrônica, Equação C.6, $\eta_{Rl}(r)$. Em seguida, é verificado se o cálculo foi convergido comparando o valor de saída da densidade com a antiga densidade eletrônica. Caso essa condição não seja encontrada, é feita uma média ponderada (β) da mistura entre os valores de entrada e de saída para a densidade:

$$\eta_{Rl}(r) = \beta \eta_{Rl}^{Novo}(r) + (1 - \beta) \eta_{Rl}^{Antigo}(r). \quad (\text{C.11})$$

onde β é o parâmetro com valores $0 \leq \beta \leq 1$. O resultado obtido a partir da média ponderada é usado para um novo processo autoconsistente produzido com todos os passos explicados anteriormente até que a convergência seja encontrada.

Uma vez que a convergência é alcançada, as funções de onda convergidas $\varphi_{Rl}(r)$ são obtidas. Com $\varphi_{Rl}(r)$, as derivadas e as condições de contorno P_l , os novos parâmetros potenciais C_{Rl} , Δ_{Rl} e Q_{Rl} são calculados na base ortogonal.

A Figura 11 representa esquemática o a parte atômica durante o processo autoconsistente.

C.3 Processo auto-consistente para o *bulk*

O *bulk* é simulado, no RS-LMTO-ASA, através de um *cluster* com alguns milhares de átomos distribuídos conforme o arranjo da estrutura cristalina. O processo é feito com o nível de Fermi fixado e os parâmetros citados na Seção C.1 e Seção C.2 são obtidos. O processo se encerra quando a convergência é atingida.

A energia do nível de Fermi do material *bulk* pode ser obtida através da condição

$$\sum_{R,L} \int_E^{E_F} N_{R,L}(E) dE = \text{carga de valência} \quad (\text{C.12})$$

Com a E_F fixada, podemos encontrar as LDOS e determinar a transferência de carga de cada sítio.

C.3.1 Processo auto-consistente para impureza embebida no *bulk*

Uma vez convergido o sistema *bulk*, podemos adicionar a impureza no sistema. Após a impureza embebida no sistema, calculamos a transferência de carga, ΔQ , e os potenciais, V_E , que serão dados, respectivamente, por:

$$\Delta Q = \Delta Q_{bulk} + \Delta Q_{local} \quad (\text{C.13})$$

e

$$V_E = V_{E_{bulk}} + V_{E_{local}} \quad (\text{C.14})$$

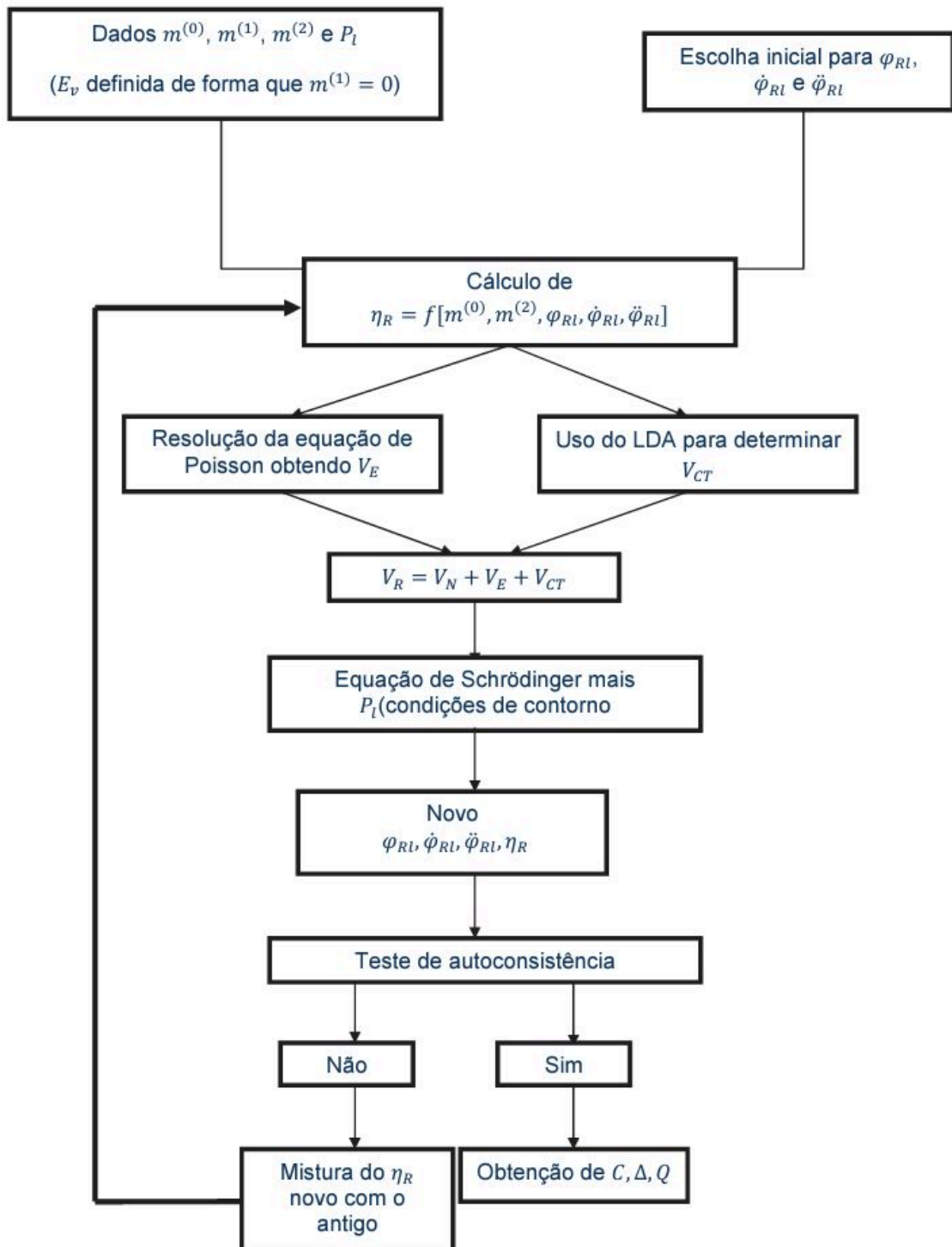


Figura 11: Processo esquemático do cálculo da parte atômica do RS-LMTO-ASA.

onde ΔQ_{bulk} e $V_{E_{bulk}}$ são a transferência de carga e o potencial do *bulk* sem a impureza embebida, enquanto que ΔQ_{local} e $V_{E_{local}}$ são a transferência de carga e o potencial devido a presença da impureza.

Neste processo, fixamos o nível de Fermi no valor do *bulk*. A hamiltoniana é construída tomando como estimativa inicial os parâmetros de potencial do *bulk*. Usando o método de recorrência, calculamos as LDOS e a transferência de carga. Com a transferência de carga, calculamos o potencial local, $V_{E_{local}}$, e somamos a este o potencial do *bulk* sem a impureza, $V_{E_{bulk}}$, e obtemos o potencial V_E . Por sua vez, com o potencial obtemos os parâmetros de potencial e se constrói a nova hamiltoniana. Com isso, repete-se o processo até que a convergência seja atingida.

Após convergido o cálculo local (*single site*), são adicionados ao cálculo os primeiros vizinhos do átomo embebido. Em seguida se recalcula com os sítios de primeiros vizinhos incluídos. Novamente convergido, o processo segue com a adição de novos vizinhos até que a influência do adátomo não seja mais relevante aos próximos vizinhos incluídos. Geralmente, a inclusão até primeiros ou segundos vizinhos é suficiente para uma boa descrição de um adátomo. Atingida a convergência, encerra-se o cálculo da impureza embebida em Fe *bulk*

REFERÊNCIAS

- [1] BASSALO, J. M. A Crônica da Física do Estado Sólido: IV. Magnetismo. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 16, p. 76, 1994.
- [2] TONIDANDEL, D. A. V.; ARAÚJO, A. E. A.; BOAVENTURA, W. C. História da Eletricidade e do Magnetismo: da Antiguidade à Idade Média. *Rev. Bras. Ens. Fís.*, v. 40, p. e4602, 2018.
- [3] GOMES, G. G.; PIETROCOLA, M. O experimento de Stern-Gerlach e o spin do elétron: um exemplo de quasi-história. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 33, p. 11, 2011.
- [4] BASSALO, J. M. Propriedades magnéticas quânticas da matéria: Para, Dia, Ferromagnetismo, Antiferromagnetismo, Ferrimagnetismo. *Curiosidades da Física*, v. 50, p. 51, 2004.
- [5] The Nobel Prize. *The Nobel Prize in Physics 1970*. Available at: <<https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1970/summary/>>. Accessed in: 05/02/2023.
- [6] LAMAS, T. E. *Espectroscopia a nível atômico usando um microscópio de tunelamento (STM)*. 98 p. Monografia (Dissertação de Mestrado) — Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.
- [7] WULFHEKEL, W.; KIRSCHNER, J. Spin-Polarized Scanning Tunneling Microscopy of Magnetic Structures and Antiferromagnetic Thin Films. *Annual Review of Materials Research*, v. 37, p. 97, 2007.

- [8] GOMES, G. M. *Estudo in-situ de filmes ultrafinos de $Fe_3O_4/Pd(100)$, $Fe_3O_4/Ag(100)$ e $-Fe_2O_3/Pd(111)$ por dicroísmo circular magnético de raios-X*. 108 p. Monografia (Tese de Doutorado) — Universidade Federal de Minas Gerais, São Paulo, 2014.
- [9] FROTA-PESSÔA, S.; MUNIZ, R. B.; KUDRNOVSKÝ, J. Exchange coupling in transition-metal ferromagnets. *Physical Review B*, v. 62, p. 5293, 2000.
- [10] KVASHNIN, Y. O. et al. Microscopic origin of Heisenberg and Non-Heisenberg Exchange Interactions in Ferromagnetic bcc Fe. *Physical Review Letters*, v. 116, p. 217202, 2016.
- [11] OLIVEIRA, I.; JESUS, V. Introdução a física do estado sólido. In: EDITORA LIVRARIA DA FÍSICA. 3. ed. São Paulo, 2012. p. 509.
- [12] ORBITAIS ATÔMICOS: em que consistem e tipos. Available at: <<https://maestrovirtuale.com/orbitais-atomicos-em-que-consistem-e-tipos/>>. Accessed in: 05/02/2023.
- [13] SMITH, W.; HASHEMI, J. Fundamentos de engenharia e ciências dos materiais. In: THE MCGRAW-HILL COMPANIES. 5. ed. São Paulo, 2012. p. 610.
- [14] KÜBLER, J. The local-density approximation (LDA). In: OXFORD UNIVERSITY PRESS INC. *Theory of Itinerant Electron Magnetism*. 2. ed. New York, 2009. p. 55.
- [15] TANAKA, T.; GOHDA, Y. Prediction of the Curie temperature considering the dependence of the phonon free energy on magnetic states. *NPJ Comput Mater*, v. 6, p. 184, 2020.
- [16] ANDERSEN, O. Linear methods in band theory. *Physical Review B*, v. 12, p. 3060, 1975.
- [17] ANDERSEN, O. K. Linearized band structure methods. In: SPRINGER. *Electronic Band Structure and Its Applications*. 1. ed. Alemanha, 1987. p. 1.
- [18] HAYDOCK, R. The Recursive Solution of the Schrödinger Equation. *Solid State Physics*, v. 35, p. 215, 1980.

- [19] BEER, N.; PETTIFOR, D. The recursive solution of the Schrödinger equation. In: PLENUM PRESS. *The Electronic Structure of Complex Systems*. 1. ed. New York, 1984. p. 769.
- [20] CARDIAS, R. *Propriedades magnéticas de nanofios de Mn adsorvidos sobre a superfície de Ag(111)*. 78 p. Monografia (Trabalho de conclusão de curso) — Faculdade de Física, Universidade Federal do Pará, Belém, PA, 2011.